

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CHARLES CARVALHO

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS BASEADOS EM SÍLICA MESOPOROSA E
METALOPORFIRINAS DE Sn(IV) E Al(III) PARA PROCESSOS
CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS DE REDUÇÃO E DE ESTERIFICAÇÃO**

CURITIBA

2016

CHARLES CARVALHO

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS BASEADOS EM SÍLICA MESOPOROSA E
METALOPORFIRINAS DE Sn(IV) E Al(III) PARA PROCESSOS CATALÍTICOS
HETEROGÊNEOS DE REDUÇÃO E DE ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química -
Área de concentração: Química Inorgânica do
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Departamento de Química da
Universidade Federal do Paraná

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

CURITIBA

2016

C331p

Carvalho, Charles

Preparação de sólidos baseados em sílica mesoporosa e metaloporfirinas de SN(IV) e Al(III) para processos catalíticos heterogêneos de redução e de esterificação / Charles Carvalho. – Curitiba, 2016.
109 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Shirley Nakagaki.

Bibliografia: p. 87-94.

1. Química inorgânica. 2. Porfirina. 3. catálise. 4. Redução Meerwein-PonndorfVerley (MPV). 5. Sol-gel. 6. Sílica mesoporosa. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Título.

CDD: 546

TERMO DE APROVAÇÃO

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS BASEADOS EM SÍLICA MESOPOROSA E
METALOPORFIRINAS DE Sn(IV) E Al(III) PARA PROCESSOS
CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS DE REDUÇÃO E DE ESTERIFICAÇÃO**

por

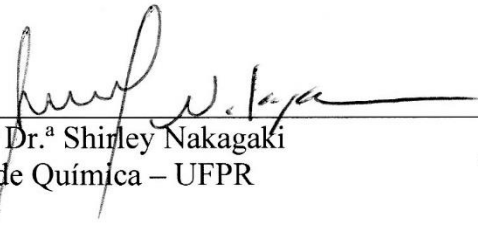
CHARLES CARVALHO


Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

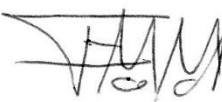
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR


Prof.^a Dr.^a Kátia Jorge Ciuffi
Dep. de Química – UNIFRAN


Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de março de 2016.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus familiares pelo apoio, incentivo e conforto nos momentos de dificuldades.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar o meu caminho e guiar os meus passos em todos os momentos. Por todas as oportunidades concedidas, e por sentir sua presença em minha vida.

A Prof^a Shirley Nakagaki por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e concedido essa oportunidade para meu crescimento pessoal e intelectual, pela paciência, incentivo e confiança, e principalmente pelo exemplo como pesquisadora e professora.

Aos Prof. Dr. Giovana Gioppo Nunes e Flávio Massao Matsumoto pelas excelentes contribuições no exame de Qualificação.

Aos Prof. Dr. Katia Jorge Ciuffi e Flávio Massao Matsumoto por aceitarem participar como membros da banca dessa dissertação.

Às amigas Kelly Aparecida de Freitas Castro e Talita Malewschik pela paciência e suporte nos primeiros passos no laboratório de Bioinorgânica e Catálise.

Aos colegas de bancada e de laboratório: João Felipe Stival, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Clóvis Piovezan, Geani Maria Ucoski, Ana Carolina Cons Bacila, Ângela Silva, Arianne Antonangelo, Karen Mary Mantovani, Vannia Cristina dos Santos, Kátia Cristina Molgero Westrup, Mayara Inoue, Danilo Stinghen, Lucas Emanuel do Nascimento Aquino.

Em especial à minha namorada Tatiane Dobrzanski por todo amor, incentivo e por estar sempre comigo em todos os momentos.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, Fundação Araucária e a UFPR.

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas pela primeira vez em nosso grupo, metaloporfirinas (MP) com íons Sn^{IV} e Al^{III} . As MP foram preparadas, purificadas e caracterizadas utilizando diferentes técnicas espectroscópicas que confirmaram a obtenção das duas famílias de ligantes porfirinas (2F e 5F), bem como os complexos resultantes da metalação. Os complexos foram imobilizados em diferentes sólidos inorgânicos baseados em sílica preparados pelo processo sol-gel hidrolítico catalisado por ácido, onde a adição do complexo para a sua imobilização ocorreu in situ. Foram preparados também os sólidos de sílica gel revestida com sílica mesoporosa, empregando a estratégia sintética denominada *core-shell*, onde núcleos esféricos de sílica amorfa foram previamente preparados pelo processo sol-gel básico e posteriormente revestidos com sílica mesoporosa MCM e HMS, preparadas na presença de surfactante apropriado, para a obtenção de cada material mesoporoso. Os sólidos mesoporosos foram previamente funcionalizados com o agente silanizante 3-aminopropiltriétoxissilano a fim de facilitar sua interação com os complexos porfirínicos por interações covalentes. As metaloporfirinas $\text{Al}5\text{F}$ e $\text{Sn}5\text{F}$ foram imobilizadas no sólido $\text{SiO}_2@\text{HMS}$ 3-APTS e os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas que confirmaram a imobilização dos complexos. As MP preparadas foram empregadas como catalisadores em processo catalítico homogêneo em reações de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) usando 1-hexanal e isopropanol nas condições 5% m/m:1:4 (catalisador: aldeído: álcool) e em reações de esterificação do ácido acético usando n-octanol nas condições 3% m/m:1:4 (catalisador: ácido: álcool). Além disso, os sólidos preparados resultantes da imobilização dos complexos em suportes baseados em sílica foram empregados em reações de esterificação do ácido acético e o n-octanol em processo catalítico heterogêneo em duas diferentes condições: empregando relação catalisador/ácido 10% m/m e 1:4 (ácido:álcool) e 50% m/m e 1:4. Os resultados catalíticos obtidos nas reações de redução MPV sugerem que não houve formação dos produtos esperados para a reação nas condições investigadas. Contudo, houve formação de um produto desconhecido no meio de reação e mesmo empregando a técnica adequada de análise, não foi possível a sua identificação. Os resultados catalíticos obtidos nas reações de esterificação empregando MP em solução ou imobilizadas observou-se que as condições de reação em que esses catalisadores foram empregados se mostraram ainda inadequadas a sua investigação catalítica. No entanto os resultados obtidos indicaram o melhor desempenho da MP $\text{Sn}5\text{F}$ em comparação aos outros complexos porfirínicos investigados seja em processo homogêneo ou heterogêneo. No entanto, os testes preliminares do emprego das MP de estanho e alumínio imobilizadas em sílica gel (SGA) e sílica mesoporosa funcionalizada (sólido $\text{SiO}_2@\text{HMS}$), embora a princípio se mostraram insatisfatórios do ponto de vista de rendimentos de conversão, foram importantes para apontar a influência da escolha do íon metálico, do ligante porfirina e do suporte para a imobilização de catalisadores para reações de esterificação. Tais resultados e sua análise direcionarão os estudos futuros desses sistemas catalíticos em nosso grupo de pesquisa.

Palavras-chave: porfirina, imobilização, catálise, redução Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), esterificação, sol-gel, sílica mesoporosa.

ABSTRACT

In this work (first time in our group) metalloporphyrins of Sn^{IV} and Al^{III} ions were prepared ($\text{Al}2\text{F}$ - [5,10,15,20-tetrakis (difluorfenilporfirina) Al^{III}]; $\text{Al}5\text{F}$ - [5,10,15,20-tetrakis (pentafluorfenilporfirina) Al^{III}]; $\text{Sn}2\text{F}$ - [5,10,15,20-tetrakis (difluorfenilporfirina) Sn^{IV}] and $\text{Sn}5\text{F}$ - [5,10,15,20-tetrakis (pentafluorfenilporfirina) Sn^{IV}]. The metalloporphyrins were prepared, purified and characterized using various spectroscopic techniques confirmed to obtain the two families of porphyrin ligands (2F and 5F), as well as the resulting complexes of the metalation with the selected metal ions. The obtained complexes were immobilized into distinct classes of inorganic solids based on silica. There were obtained solids resulted by the immobilization of metalloporphyrins on silica, prepared by hydrolytic sol-gel process catalyzed by acid, wherein the addition of the complex for immobilization occurred in situ. They were also prepared solids of silica gel coated with mesoporous silica, employing the synthetic strategy called core-shell where spherical nuclei of amorphous silica had been previously prepared by the basic sol-gel process and subsequently coated with mesoporous silica MCM or HMS also prepared by the sol gel process in the presence of suitable surfactant for obtaining each mesoporous material. The mesoporous materials were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane in order to facilitate their interaction with porphyrin complexes by covalent bond. The metalloporphyrins $\text{Al}5\text{F}$ and $\text{Sn}5\text{F}$ were immobilized on the solid $\text{SiO}_2@\text{HMS}$ 3-APTS and the materials were characterized by different techniques confirmed the immobilization of the complex. The prepared metalloporphyrins have been used as catalysts in homogeneous catalytic process for reduction reactions of Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), using 1-hexanal and isopropanol under conditions of 5% m/m:1:4 (catalyst: aldehyde: alcohol) and esterification reaction of the acetic acid using n-octanol under the conditions of 3% m/m: 1: 4 (catalyst: acid: alcohol). In addition, the resulting solids prepared by the immobilization of the complex on silica-based supports have also been employed in esterification reaction of acetic acid and n-octanol in a heterogeneous catalytic process in two different conditions: 10% m/m(catalyst solid/acid): 1: 4 (acid: alcohol) and 50% m/m and 1: 4. The catalytic results obtained in the MPV reduction reactions suggest that there was no formation of product expected for the reaction conditions investigated. However, the formation of an unknown product in the reaction medium and even employing the appropriate technical analysis, it was not possible to identify. The catalytic results obtained in esterification reactions employing metalloporphyrins in solution or immobilized, showed that the reaction conditions in which these catalysts were used proved inadequate for their catalytic activity investigation. However the results showed the best performance of metalloporphyrin $\text{Sn}5\text{F}$ in comparison to other porphyrin complexes investigated in this work in homogeneous or in heterogeneous process. However preliminary catalytic tests using Sn^{IV} and Al^{III} metalloporphyrins in solution or immobilized on silica gel (SGA) and in the solid $\text{SiO}_2@\text{HMS}$, although the principle proved unsatisfactory from the viewpoint of conversion yields, It was important to point out the influence of the choice of metal ion, the porphyrin ligand and the support for the immobilization of catalysts, to prepare catalyst for esterification reactions. These results and their analysis will direct surely the idealization of future studies of these catalytic systems in our research group.

Keywords: porphyrin, immobilization, catalysis, Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reduction, esterification, sol-gel, mesoporous silica.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de macrociclos tetrapirrólicos.	5
Figura 2: Representação do grupo prostético Heme.	5
Figura 3: Anel porfirínico mais simples.	7
Figura 4: Representação esquemática das porfirinas base livre: (a) 1ª geração, (b) 2ª geração e (c) 3ª geração, onde X e Y podem ser grupos volumosos ou eletronegativos.	9
Figura 5: Inativação de espécies catalíticas ativas: (a) pontes μ -oxo entre anéis porfirínicos e; (b) auto-oxidação destrutiva das metaloporfirinas.	13
Figura 6: Mecanismos de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício e formação de sílica pelo processo sol-gel ácido	15
Figura 7: Proposta para o mecanismo LCT (<i>Liquid Crystal Templating</i>)	17
Figura 8: Mecanismo de reação MPV mediada por alcóxido de alumínio 20	20
Figura 9: Reação de transesterificação de triacilglicerídios para produção de biodiesel.	21
Figura 10: Reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.	22
Figura 11: Representação das porfirinas base livre utilizadas neste trabalho a serem metaladas com íons Sn(IV) e Al(III): [H ₂ (TPFPP)] [5,10,15,20-Tetrakis(pentafluor-fenilporfirina)] e [H ₂ (TDFPP)] [5,10,15,20-Tetrakis(2,6-difluor-fenilporfirina)].	24
Figura 12: Esquematização da reação de condensação entre aldeído e pirrol.	30
Figura 13: Oxidação do porfirinogênio à respectiva porfirina.	30
Figura 14: Espectro de RMN H ¹ e F ¹⁹ da [H ₂ (TDFPP)].	33
Figura 15: Espectro de RMN H ¹ e F ¹⁹ da [H ₂ (TPFPP)].	33
Figura 16: Espectro de UVVIS das porfirinas: (a) [H ₂ (TDFPP)] e (b) [H ₂ (TPFPP)] em benzonitrila.	34
Figura 17: Transições entre níveis eletrônicos e vibracionais de porfirinas base livre (D _{2h})	35
Figura 18: Sistemas de coordenadas cartesianas na porfirina base livre.	35
Figura 19: Espectro de infravermelho das porfirinas base livre: (a) [H ₂ (TDFPP)] (b) [H ₂ (TPFPP)] (amostras em pastilha de KBr).	37
Figura 20: Espectro de UVVIS comparativo entre as porfirinas e as metaloporfirinas: (a) [H ₂ (TDFPP)] e a [Sn(TDFPP)Cl ₂]; (b) [H ₂ (TPFPP)] e	

[Sn(TPFPP)Cl ₂]; (c) [H ₂ (TDFPP)] e a metaloporfirina [Al(TDFPP)Cl] e (d) [H ₂ (TPFPP)] e a [Al(TPFPP)Cl] em benzonitrila.....	41
Figura 21: Espectro de infravermelho comparativo entre a porfirinas e as metaloporfirinas derivadas: (a) [H ₂ (TDFPP)], [Sn(TDFPP)Cl ₂] e [Al(TDFPP)Cl]; (b) [H ₂ (TPFPP)], [Sn(TPFPP)Cl ₂] e [Al(TPFPP)Cl] (amostras preparadas em pastilha de KBr).....	42
Figura 22: estruturas propostas para as porfirinas Al ₂ F, Sn ₂ F, Al ₅ F e Sn ₅ F.	43
Figura 23: Etapa 1 – Representação esquemática da síntese dos núcleos esféricos de sílica amorfa.....	45
Figura 24: Etapa 2 - Representação esquemática da síntese de sílica mesoporosa sobre a sílica amorfa formando a estrutura SiO ₂ @MCM ou SiO ₂ @HMS, dependendo do surfactante utilizado.....	46
Figura 25: Representação esquemática da funcionalização da sílica mesoporosa SiO ₂ @MCM e SiO ₂ @HMS com 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS).....	47
Figura 26: Difratoograma de raios X de baixo ângulo dos sólidos SiO ₂ @MCM e SiO ₂ @HMS.	50
Figura 27: Representação esquemática dos parâmetros de rede esperados para a sílica mesoporosa.	50
Figura 28: Difratoograma de raios X dos sólidos SiO ₂ @MCM e SiO ₂ @HMS. ..	52
Figura 29: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica SiO ₂ @MCM.	53
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sílica SiO ₂ @MCM.	53
Figura 31: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica SiO ₂ @HMS.	54
Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sílica SiO ₂ @HMS.	54
Figura 33: Espectros de infravermelho envolvendo a sílica SiO ₂ @HMS: (a) SiO ₂ @HMS - Com surfactante; (b) SiO ₂ @HMS - Sem surfactante e (c) SiO ₂ @HMS -3 APTS.....	56
Figura 34: Espectros de infravermelho envolvendo a sílica SiO ₂ @MCM: (a) SiO ₂ @MCM - Com surfactante; (b) SiO ₂ @MCM - Sem surfactante e (c) SiO ₂ @MCM-3 APTS.	57
Figura 35: Representação esquemática da imobilização de metalocomplexos porfíricos em sílica funcionalizada com o silano 3-APTS.	58

Figura 36: Espectros vibracionais de infravermelho (FTIR) dos sólidos: (a) HMS CS-3APTS; (b) Al ₅ F HMS CS-3 APTS e (c) Sn ₅ F HMS CS-3 APTS.....	61
Figura 37: Diferentes sólidos de sílica amorfa obtidos pelo processo sol-gel ácido contendo metaloporfirinas imobilizadas	63
Figura 38: Difratoograma de raios X de sólidos de sílica preparado pelo processo sol-gel e contendo (ou não) metaloporfirinas heterogenizadas: (a) SGA; (b) Al ₂ F SGA (c) Al ₅ F SGA; (d) Sn ₂ F SGA e (e) Sn ₅ F SGA.....	64
Figura 39: Espectros vibracionais de infravermelho (FTIR) dos sólidos: (a) SGA; (b) Al ₂ F SGA; (c) Al ₅ F SGA; (d) Sn ₂ F SGA e (e) Sn ₅ F SGA.	65
Figura 40: Comparação entre os espectros eletrônicos (UVVIS) dos sólidos de sílica contendo as metaloporfirinas heterogenizadas (espectro registrado em suspensão do sólido em CH ₂ Cl ₂) e da solução das metaloporfirinas em benzonitrila: (a) sólido Sn ₂ F SGA e solução de [Sn(TDFPP)Cl ₂]; (b) sólido de Sn ₅ F SGA e solução de [Sn(TPFPP)Cl ₂]; (c) sólido de Al ₂ F SGA e solução de [Al(TDFPP)Cl]; (d) sólido de Al ₅ F SGA e solução de [Al(TPFPP)Cl]	67
Figura 41: Reação esquemática da conversão catalítica de epóxidos a tiiranos catalisada por [Fe(TPFPP)Cl] utilizando NH ₄ SCN, em refluxo de acetonitrila por 15 a 25 minutos [114].	71
Figura 42: Mecanismo proposto para esterificação em meio heterogêneo catalisada por ácido de Lewis. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” representa a cadeia carbônica do ácido carboxílico [121,122].	74
Figura 43: Reação de esterificação do ácido acético pelo n-octanol.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Materiais utilizados	24
Tabela 2: Equipamentos utilizados.	25
Tabela 3: Análise de CHN das metaloporfirinas sintetizadas	42
Tabela 4: Parâmetros de rede calculados para os materiais $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ e $\text{SiO}_2\text{@MCM}$	51
Tabela 5: Análise elementar CHN da sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS).	56
Tabela 6: Análise elementar CHN da sílica $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS).	57
Tabela 7: Cálculos de concentração dos sólidos obtidos por meio da imobilização das metaloporfirinas em sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ -3 APTS.	59
Tabela 8: Cálculos de concentração dos sólidos obtidos através da imobilização das metaloporfirinas em sílica obtida pelo processo Sol-Gel ácido.....	68
Tabela 9: Reação de esterificação utilizando metaloporfirinas em catálise em meio homogêneo.....	78
Tabela 10: Reação de esterificação utilizando como catalisador os sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em SGA (10% m/m).	80
Tabela 11: Reação de esterificação utilizando como catalisador os sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em SGA (50% m/m).	81
Tabela 12: Reação de esterificação utilizando os sólidos $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ (10% m/m) como catalisadores em processos heterogêneos	83
Tabela 13: Reação de esterificação utilizando os sólidos $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ (50% m/m) como catalisadores em processos heterogêneos.	84

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX: Difração de raios X de pó

FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de *Fourier*

UVVIS: Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta–visível

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

Sn2F: [SnCl₂(TDFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina) estanho IV]

Sn5F: [SnCl₂(TPFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (pentafluorfenilporfirina) estanho IV]

Al2F: [AlCl(TDFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina) alumínio III)]

Al5F: [AlCl(TPFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (pentafluorfenilporfirina) alumínio III)]

2F: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina)]

5F: [5,10,15,20 - tetrakis - (pentafluorfenilporfirina)]

SGA: Sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio ácido

Sn2F SGA: [SnCl₂(TDFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina) estanho IV)] imobilizada em sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio ácido

Sn5F SGA: [SnCl₂(TPFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (pentafluorfenilporfirina) estanho IV)] imobilizada em sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio ácido

Al2F: [AlCl(TDFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (2,6-difluorfenilporfirina) alumínio III)] imobilizada em sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio ácido

Al5F: [AlCl(TPFPP)]: [5,10,15,20 - tetrakis - (pentafluorfenilporfirina) alumínio III)] imobilizada em sílica obtida pelo método sol-gel hidrolítico em meio ácido

Unid. Arb.: Unidades arbitrárias

MPV: Meerwein-Ponndorf-Verley

HMS: *Hexagonal Mesoporous sílica*

MCM: *Mobil Composition of Matter*

MCM-41: *Mobil Composition of Matter nº 41*

LCT: *Liquid Crystal Templating*

SiO₂: Sílica amorfa

SiO₂@HMS: Sílica mesoporosa HMS revestindo sílica amorfa

SiO₂@MCM: Sílica mesoporosa MCM recestindo sílica amorfa

T.A.: Temperatura ambiente

EtOH: Etanol

[Fe(TPFPP)]: [5, 10, 15, 20 – tetrakis – (pentafluorfenilporfirina) ferro III]

TEOS: Tetraetilortosilicato

MP: Metaloporfirina

H₂O₂: Peróxido de hidrogênio

NaIO₄: Periodato de sódio

KHSO₅: Monoperdulfato de potássio

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1 Porfirinas.....	6
1.2 Metaloporfirinas de Sn(IV)	10
1.3 Metaloporfirinas de Al(III).....	12
1.4 Suportes Inorgânicos	13
1.5 Sílica obtida pelo processo sol-gel ácido	14
1.6 Sílica mesoporosa	15
1.7 Reações de redução Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) empregando metaloporfirinas com Sn(IV) e Al(III)	18
1.8 Reações de esterificação empregando metaloporfirinas com Sn(IV) e Al(III)	21
2. Objetivos.....	23
2.1 Objetivos gerais	23
2.2 Objetivos específicos	23
3. Materiais e métodos.....	24
3.1 Instrumentação	26
Capítulo 1: Síntese e caracterização das porfirinas base livre meso-substituídas [H ₂ (TDFPP)] e [H ₂ (TPFPP)] e metaloporfirinas com íons Sn(IV) e Al(III)	29
Parte 1: síntese e caracterização das porfirinas base livre [5,10,15,20-tetrakis(pentaflúorfenilporfirina)] e [5,10,15,20-tetrakis(difluorfenilporfirina)]	29
1. Parte experimental.....	29
1.1 Resultados e discussão	32
1.1.1 Caracterização das porfirinas [H ₂ (TDFPP)] e [H ₂ (TPFPP)] sintetizadas	32
Parte 2: metalação e caracterização das porfirinas base livre [H ₂ (TDFPP)] e [H ₂ (TPFPP)] com íons Sn(IV) e Al(III)	37
2.1 Parte experimental.....	37
2.1.1 Primeira tentativa de metalação da porfirina [H ₂ (TDFPP)] com íons Sn(IV)	37
2.1.2 Segunda tentativa de metalação da porfirina [H ₂ (TDFPP)] com íons Sn(IV)	38
2.1.3 Terceira tentativa de metalação da porfirina [H ₂ (TDFPP)] com íons Sn(IV)	39
3 Resultados e discussão	40
3.1 Caracterização das metaloporfirinas (Al ₂ F; Al ₅ F; Sn ₂ F; Sn ₅ F)	40
Capítulo 2: Síntese e caracterização dos suportes inorgânicos baseados em sílica	44

Parte 1: síntese e caracterização dos sólidos baseados em sílica mesoporosa recobrando sílica amorfa ($\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$, funcionalização e imobilização de metaloporfirinas	44
1.1 Experimental.....	44
1.2 Etapa 1 – síntese dos núcleos de sílica (<i>core</i>)	44
1.3 Etapa 2 – síntese de sílica mesoporosa sobre a sílica amorfa (<i>shell</i>)	45
1.4 Sílica mesoporosa MCM (<i>shell</i>).....	45
1.5 Sílica mesoporosa HMS (<i>shell</i>).....	46
1.6 Funcionalização da sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ com 3-aminopropiltrietoxissilano	47
1.7 Imobilização das metaloporfirinas Sn5F e Al5F em sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@HMS}$	48
2 Resultados e discussão	49
2.1 Caracterização dos sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$, $\text{SiO}_2\text{@HMS}$, $\text{SiO}_2\text{@HMS CS-3 APTS}$ e $\text{SiO}_2\text{@MCM CS-3 APTS}$	49
2.1.1 Sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$	49
2.1.2 Sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ após síntese e funcionalização com 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS)	54
2.1.3 Metaloporfirinas Al5F e Sn5F imobilizadas em sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS CS-3 APTS}$	58
Parte 2: síntese e caracterização dos sólidos baseados em sílica amorfa obtidos pelo processo sol-gel ácido (SGA) e contendo metaloporfirinas imobilizadas .	62
1. Parte experimental.....	62
2. Resultados e discussão	63
2.1 Caracterização dos sólidos de sílica amorfa contendo metaloporfirinas ...	63
Capítulo 3: utilização dos sólidos como catalisadores em reações de redução e de esterificação	69
Parte 1: reações de redução Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV).....	69
1. Parte experimental.....	70
2. Resultados e discussão	70
Parte 2: reações de esterificação	72
1. Parte experimental.....	75
1.1 Catalisadores em solução (catálise homogênea)	75
2. Catalisadores imobilizados (catálise heterogênea).....	76
2.1 Catalisadores imobilizados em sólidos SGA.....	76
2.2 Catalisadores imobilizados no sólido $\text{SiO}_2\text{@HMS}$	77
3. Resultados e discussão	77

3.1 Catalisadores em solução (catálise homogênea)	77
3.2 Catalisadores imobilizados (catálise heterogênea).....	80
3.2.1 Catalisadores imobilizados em sólidos SGA	80
3.2.2 Catalisadores imobilizados no sólido SiO ₂ @HMS	83
4. Conclusões	85
5. Referências bibliográficas	88

1. Introdução

Cada vez mais destaca-se a necessidade pelo aperfeiçoamento dos processos químicos de produção, visando principalmente minimizar os danos ambientais, seja por meio da redução na utilização de substâncias tóxicas e/ou pela inovação no desenvolvimento de novos processos químicos eficientes mais adequados; que evite o desperdício, seja ele econômico, energético e/ou de matéria prima [1].

Felizmente já existe uma tendência mundialmente disseminada, que agrega uma série de ideias e ações, conhecidas como “Química Verde”. Esse conjunto de ações visa justamente auxiliar no desenvolvimento de novos processos químicos economicamente viáveis, que evitem o desperdício e o uso de substâncias danosas ao ambiente, mas principalmente, que ainda assim sejam capazes de dar conta das demandas da sociedade [1,2].

Para que seja possível a prática de processos que levem em consideração os ideais da Química Verde, definiu-se alguns princípios em que os procedimentos industriais e acadêmicos podem se basear, os chamados “12 princípios da Química Verde” [3], que podem ser resumidos em:

- 1- evitar desperdício:** é melhor evitar o desperdício do que ter de tratar o lixo depois que esse já está formado;
- 2- economia atômica:** as rotas sintéticas devem ser projetadas no sentido de maximizar a incorporação de todos os materiais usados no processo no produto final;
- 3- sínteses menos perigosas:** sempre que possível, as rotas sintéticas devem usar ou gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana ou ambiente;
- 4- desenvolvimento de produtos químicos seguros:** os produtos químicos devem ser desenvolvidos visando preservar sua eficácia e redução de sua toxicidade;

5- uso de solventes e auxiliares mais seguros: deve-se evitar o uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc.) sempre que possível, e, quando necessário, estas devem ser inócuas;

6- busca pela eficiência energética: sempre que possível, os procedimentos devem ser realizados em condições ambientes de temperatura e pressão;

7- uso de fontes de matérias-primas renováveis: deve-se sempre que possível optar pelo uso de matérias primas renováveis ao invés das não renováveis;

8- evitar a formação de derivados: a derivação desnecessária (uso de grupamentos protetores, modificação temporária dos processos químicos e/ou físicos) deve ser minimizada ou evitada sempre que possível, uma vez que essas etapas adicionais requerem o uso de reagentes adicionais e podem muitas vezes gerar desperdício;

9- empregar a catálise em lugar de processos estequiométricos: processos catalíticos muitas vezes são superiores em relação aos processos estequiométricos, pois podem levar a maior seletividade, economia de reagentes, diminuição do número de etapas de um determinado processo, dentre outras vantagens;

10- produtos degradáveis: os produtos químicos devem ser projetados para que após o término de sua vida útil possam ser degradados a produtos ambientalmente inócuos e que não permaneçam no meio ambiente;

11- analisar em tempo real para prevenção de poluição: é necessário o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de permitir o monitoramento de um processo em tempo real, tornando possível o controle na formação de substâncias tóxicas e

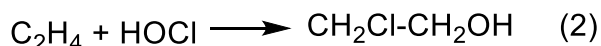
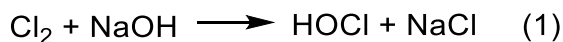
12- química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes: as substâncias químicas utilizadas em um processo precisam ser cuidadosamente escolhidas de forma a minimizar potenciais acidentes, incluindo, vazamentos, explosões e incêndios.

Dentre os 12 princípios colocados, pode-se destacar e até mesmo dizer, que a catálise é um dos pilares e uma das principais ferramentas na implementação da química verde [2,3].

A catálise oferece inúmeras vantagens em relação aos processos químicos intrinsecamente estequiométricos, que vão desde a diminuição no consumo de energia, tempo e etapas de um processo, aumento da seletividade, diminuição da quantidade de reagentes necessários até a redução do uso de materiais tóxicos, como por exemplo, reações de oxidação utilizando peróxido de hidrogênio e catalisadores em substituição aos tradicionais processos estequiométricos utilizando metais pesados [2,3].

Um exemplo que ilustra as potenciais vantagens na utilização de uma rota catalítica ao invés da rota não catalítica, principalmente com relação à seletividade e minimização, tanto da produção de resíduo, quanto de etapas de um processo, pode ser visto na reação de oxidação do etileno na formação de epóxido de etileno (Equações de 1 a 4).

A rota não catalítica dessa reação segue três etapas de síntese:



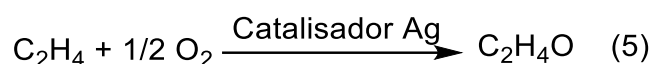
Reação global:



Por meio da rota não catalítica, além de serem necessárias várias etapas de reação para a obtenção do produto desejado, há a formação do resíduo indesejável (formação de uma molécula de sal cloreto de cálcio para cada

molécula do epóxido formado), que frequentemente era descartado em locais inapropriados.

A rota catalítica para essa mesma reação ocorre por meio da utilização de um catalisador baseado em prata (Equação 5). Na rota catalítica, o óxido de etileno é formado diretamente a partir do etileno e do oxigênio molecular, com uma seletividade de 90% [4].



Tanto na indústria e principalmente na academia, os processos físico-químicos presentes nos organismos vivos são importantes fontes de inspiração para pesquisadores que buscam novos processos e, também o aperfeiçoamento de processos químicos já existentes envolvidos na síntese de novos produtos. Dentre eles se destacam os processos catalíticos, realizados por enzimas, uma vez que desde os mamíferos até as plantas, todas as reações vitais desempenhadas por enzimas diversas ocorrem de maneira eficiente, com o consumo de energia mínimo, alta seletividade e, principalmente, com a formação de produtos pouco danosos ao ambiente.

A eficiência e seletividade encontrada em muitos processos biológicos, em reações catalíticas, têm motivado pesquisadores no desenvolvimento de compostos sintéticos modelos, conhecidos como modelos biomiméticos. Esses estudos visam investigar principalmente o mecanismo das reações (por exemplo, de oxidação e de redução), na busca por eficiência e seletividade desejada [5].

Nesse contexto, nas últimas décadas, ocorreu um intenso interesse em catalisadores biomiméticos baseados em macrociclos tetrapirrólicos, como porfirinas (a), clorinas (b) e bacterioclorinas (c) entre outros, sendo que esses distinguem-se entre si com base no número de conjugações nas ligações que formam o macrociclo (Figura 1) [5,6]. Dentre esses exemplos, destacam-se as metaloporfirinas nos sistemas biológicos.

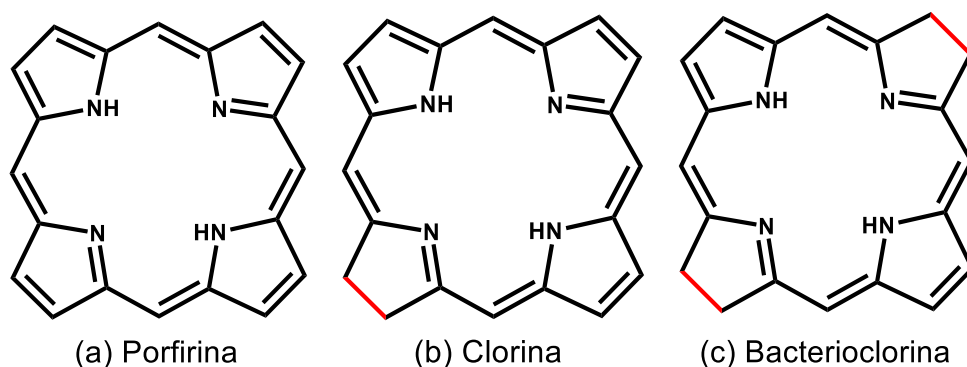


Figura 1: Exemplos de macrocíclos tetrapirrólicos.

As metaloporfirinas (MP) sintéticas são compostos análogos ao grupo prostético heme presente em diferentes sistemas biológicos (Figura 2).

O grupo prostético heme presente em uma grande variedade de proteínas desempenha importante papel biológico, incluindo transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina), transferência de elétrons (citocromos) e catálise (catalase, peroxidase, lignina peroxidase, cloroperoxidase, citocromo P-450, etc.), fazendo-se presente em enzimas com reconhecida capacidade catalítica em uma grande diversidade de reações [6].

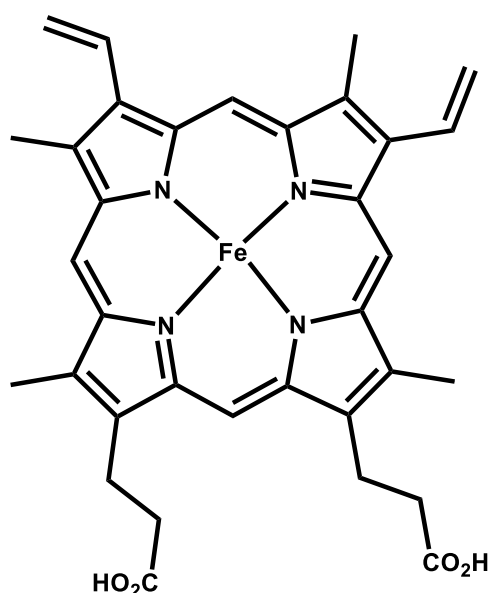


Figura 2: Representação do grupo prostético Heme.

A maioria dos modelos biomiméticos, baseados em compostos tetrapirrólicos, desenvolvidos e estudados atualmente em reações de oxidação; são baseados na família de enzimas conhecidas como citocromo P-450 [5-9].

A família de enzimas citocromo P-450 é responsável por catalisar diversas reações de biossíntese e biodegradação de compostos orgânicos endógenos tais como hormônios, ácidos graxos, colesterol, e também compostos exógenos como drogas, pesticidas, dentre outros, e, desta forma, transformá-los em substâncias passíveis de serem excretadas pelo organismo [10].

O controle da atividade catalítica dessas enzimas em relação às especificidades de substrato, seletividade e ativação do oxidante, baseia-se em um sistema complexo e sofisticado onde, não somente o íon metálico central ou o anel macrocíclico em si são os responsáveis pela eficiência catalítica, mas também todo o envoltório proteico, constituído por resíduos de aminoácidos ao qual o sítio catalítico está acomodado [6].

1.1 Porfirinas

Porfirinas (Figura 3) são moléculas cíclicas formadas por quatro anéis pirrólicos ligados por ligações -CH denominadas metínicas (-CH=). A região central do anel porfirínico apresenta uma cavidade de cerca de 70 pm ocupada por dois átomos de hidrogênio ligados a dois átomos de nitrogênio amínicos que podem ser removidos, tornando o anel um ligante de caráter dianiônico, apto a ser metalado por alguns íons metálicos de raio apropriado. A disposição alternada das ligações simples e duplas atribui grande estabilidade ao anel por meio das estruturas de ressonância [11].

Quando o anel porfirínico apresenta apenas os dois átomos de hidrogênio em sua cavidade, ligados aos nitrogênios amínicos, esse pode ser chamado de porfirina “base-livre”, e quando apresenta um íon metálico em sua cavidade, é chamado de metaloporfirina [11].

As posições 5, 10, 15 e 20 correspondem aos carbonos meteno da estrutura e são denominados como posições meso, enquanto que as posições

2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 correspondem aos carbonos denominados β -pirrólicos (Figura 3).

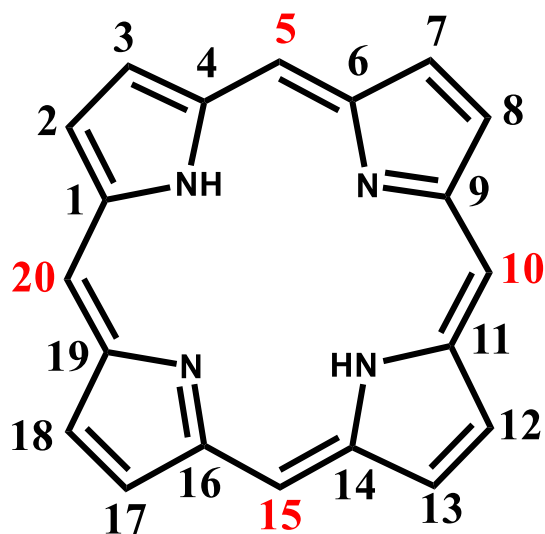


Figura 3: Anel porfirínico mais simples.

As porfirinas sintéticas foram classificadas de acordo com sua atividade catalítica em reações de oxidação em meio homogêneo em três principais classes [5,6].

- a) Porfirinas de primeira geração são aquelas que não apresentam quaisquer grupos substituintes do anel com capacidade ativante de atividade catalítica. Por exemplo, podemos citar as porfirinas que apresentam o grupo fenila nas posições meso do anel (Figura 4(a)). São assim denominadas por apresentarem baixa atividade catalítica em reações de oxidação em meio homogêneo, uma vez que os grupos fenila não são capazes de promover a ativação eletrônica do anel, muito menos estabilizar a espécie catalítica ativa formada pela interação da metaloporfirina e um doador de oxigênio [5].
- b) Porfirinas de segunda geração são aquelas que apresentam nas posições meso do anel, grupos substituintes que são capazes de ativar o composto e torná-lo um catalisador mais eficiente que os exemplos da primeira geração em reações de oxidação em meio homogêneo. Como

exemplo, podemos citar os substituintes compostos por grupos fenila contendo grupos volumosos e/ou retiradores de densidade eletrônica do anel porfirínico (Figura 4(b)). Tais grupos são capazes de evitar ataques eletrofílicos ao macrociclo, seja por impedimento estérico (presença de grupos volumosos) seja por abstração de densidade eletrônica (presença de grupos eletronegativos), promovendo assim uma melhor estabilização do anel e da espécie catalítica ativa, causando frequentemente melhor desempenho catalítico. Esses grupos também são responsáveis por impedir interações entre os anéis porfirínicos, evitando a dimerização do anel, levando, portanto a uma atividade catalítica expressiva, com obtenção de rendimentos satisfatórios em reações de oxidação em meio homogêneo [5,6].

- c)** Porphirinas de terceira geração são aquelas que apresentam substituintes eletronegativos e/ou volumosos nas posições β -pirrólicas do anel, levando a configurações mais distorcidas do anel macrociclo ou ainda retirando densidade eletrônica do anel (Figura 4(c)). Essas modificações mostraram excepcional capacidade de estabilização do catalisador, além de favorecer um maior impedimento estérico do anel. Os grupamentos adicionados nas posições β -pirrólicas foram capazes de gerar espécies cataliticamente ativas por meio da ativação eletrônica do anel porfirínico [5].

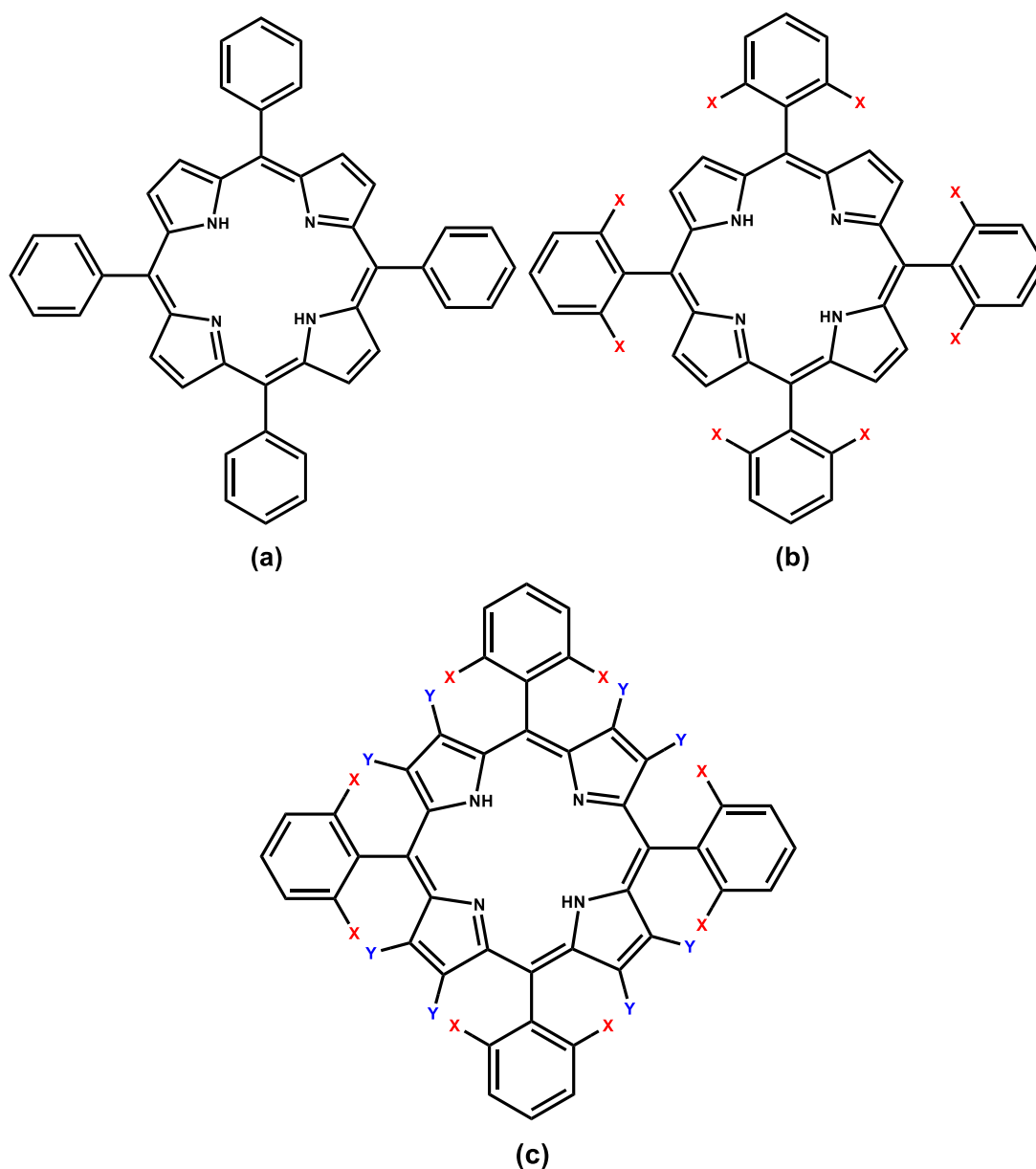


Figura 4: Representação esquemática das porfirinas base livre: (a) 1ª geração, (b) 2ª geração e (c) 3ª geração, onde **X** e **Y** podem ser grupos volumosos ou eletronegativos [5].

Porfirinas exibem propriedades de absorção de luz características na região do ultravioleta e visível (UVVIS). Tanto a porfirina base livre, quanto as metaloporfirinas apresentam uma intensa banda de absorção na região de 400 nm conhecida como banda Soret. Além dessa banda característica, as porfirinas base livre exibem também quatro bandas de menor intensidade (cerda de 10 vezes menos intensas em relação a banda Soret), designadas bandas Q, localizadas na região entre 480 e 700 nm. A intensidade e as posições exatas dessas bandas são dependentes do solvente, do meio em que a porfirina se

encontra e dos substituintes presentes no anel bem como da concentração da solução porfirínica [12].

Contudo, o que torna possível a constatação de que ocorreu a metalação de uma porfirina base livre é a manifestação do deslocamento da banda Soret e, principalmente, a mudança do número de banda Q que passam de 4 para 2. Dependendo da metaloporfirina preparada, outras bandas aparecem na região das bandas Q. Esse comportamento é resultado da mudança de simetria do anel porfirínico. No processo de metalação ocorre uma mudança na simetria de D_{2h} na porfirina base livre para a simetria D_{4h} na metaloporfirina [11,13,14].

1.2 Metaloporfirinas de Sn(IV)

Metaloporfirinas de Sn são conhecidas desde o início dos anos 1900, estando entre as primeiras metaloporfirinas artificiais sintetizadas [15]. Elas possuem propriedades distintas que lhes são conferidas principalmente devido a alta carga do íon metálico presente na cavidade do macrociclo. O íon Sn(IV) possui um raio iônico da ordem de 69 pm e, dessa forma, pode ser acomodado dentro do anel porfirínico sem que haja grandes distorções da molécula e, portanto, metaloporfirinas de Sn(IV) apresentam singular estabilidade, resistindo ao procedimento de desmetalção induzida mesmo quando submetido ao procedimento utilizando H₂SO₄ concentrado. O complexo formado é diamagnético e geralmente hexacoordenado com ligantes axiais aniônicos ou neutros [16,17].

Metaloporfirinas de Sn(IV) são caracterizadas por apresentar uma oxofilicidade particular, o que confere ao complexo notável preferência para coordenação de carboxilatos e ariloxidos ao centro metálico, e essa propriedade tem sido explorada na síntese de matrizes multiporfirínicas [16].

A combinação de propriedades químicas e espectroscópicas tornam essas metaloporfirinas versáteis e por isso úteis para diversas aplicações. Em medicina, por exemplo, metaloporfirinas de Sn(IV) são utilizadas para o tratamento de diversas doenças, tais como na inibição de infecções de células sadias pelo vírus da imunodeficiência humana do tipo-1 (HIV-1) [17] e também

como inibidor da atividade da enzima heme oxigenase-1 (HO-1) no tratamento de hiperbilirubinemia [18]. Além disso, tem sido desenvolvido dispositivos moleculares (motores moleculares) baseados em metaloporfirinas de Sn(IV) [19-22].

Nos últimos anos existem relatos da utilização de metaloporfirinas de Sn(IV) na área da catálise, desempenhando funções como catalisadores em diversas reações tais como: alcóolise e hidrólise de epóxidos [19] e silição de álcoois e fenóis [20].

Metaloporfirinas de Sn(IV) também têm sido investigadas como possíveis candidatas para aplicações fotocatalíticas, incluindo produção de hidrogênio [21]. Além disso, essas metaloporfirinas são caracterizadas por apresentarem propriedades fluorescentes [22,23]. Essa propriedade pode ser utilizada para o desenvolvimento de sensores fluorescentes [24], corroborando com a alta versatilidade desses compostos.

Alguns relatos da literatura descrevem métodos que podem ser utilizados na metalação de porfirinas base livre com íons Sn(IV) [29,30]. Contudo, o método mais comum e utilizado nesse procedimento é baseado na reação entre a porfina e o sal de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na presença de ar utilizando piridina como solvente, em um sistema de refluxo [25]. Entende-se que no meio de reação, no procedimento de metalação, há a formação de um metalocomplexo intermediário instável de Sn(II) que rapidamente é oxidado pelo ar, levando à formação do metalocomplexo altamente estável de interesse onde o íon Sn(IV) está acomodado na cavidade do anel macrocíclico [26].

Por meio desse processo de metalação, a metaloporfirina pode ser facilmente isolada por precipitação com a adição de água ao meio de reação [27]. Contudo, o sólido obtido por esse procedimento frequentemente apresenta contaminação por uma substância cinza não identificável [28]. O complexo di-cloro de estanho(IV)porfina obtido, representado por $\text{SnCl}_2(\text{Por})$, pode ser facilmente hidrolisado apenas utilizando uma coluna cromatográfica de alumina, promovendo a formação do complexo di-hidroxo da estanho(IV)porfina ($\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{Por})$). O complexo di-hidroxo reage com uma série de compostos hidroxílicos tais como álcoois e ácidos carboxílicos, levando à formação de complexos com os correspondentes alcóxidos e carboxilatos. O simples procedimento de agitação do di-hidroxo complexo na presença do ácido

apropriado é suficiente para favorecer a formação do complexo carboxilado [26,28].

1.3 Metaloporfirinas de Al(III)

Metaloporfirinas de alumínio são frequentemente preparadas por meio da reação entre porfirinas base livre com o sal AlCl_3 . Nessas metaloporfirinas o íon metálico é pentacoordenado com a presença de um íon cloreto coordenado na posição axial em relação ao centro metálico. Apesar do íon metálico apresentar um raio iônico de 51 pm, inferior ao tamanho estimado médio da cavidade porfirínica (70 pm), ele é acomodado 50 pm fora do plano do anel macrocíclo [29]. Contudo, não há grandes distorções no anel, mantendo assim a estabilidade do composto.

Da mesma forma que nas metaloporfirinas de Sn(IV) , a presença do íon Al(III) na cavidade porfirínica confere ao composto uma propriedade oxofílica importante, tornando-o atrativo para diversas aplicações.

Maiya e colaboradores [30] exploraram a propriedade oxofílica para sintetizar dímeros e trímeros baseados em metaloporfirinas, visando investigar as propriedades fotoquímicas potenciais destes compostos.

Sanders e colaboradores [31] utilizaram a oxofilicidade de metaloporfirinas de Al(III) para obtenção de novos materiais baseados em polímeros de coordenação.

Metaloporfirinas de alumínio também têm sido utilizadas como catalisadores em diversas reações.

Wang e colaboradores [32] sintetizaram um catalisador bifuncional baseado em metaloporfirinas de Al(III) , visando aplicação em reações de copolimerização de epóxidos com dióxido de carbono. As reações de copolimerização na presença de CO_2 têm se destacado principalmente por apresentarem benefícios ambientais, pelo fato de utilizar CO_2 como reagente. Nesse trabalho os autores relatam a obtenção de catalisadores capazes de mediar a reação de copolimerização com alta seletividade e rendimento para o produto desejado.

1.4 Suportes Inorgânicos

O estudo da atividade catalítica das metaloporfirinas sintéticas foi inicialmente realizado em sistemas de catálise homogênea, onde a metaloporfirina encontra-se em solução junto com os demais reagentes, tendo como doador de oxigênio, agentes oxidantes tais como H_2O_2 , iodosilbenzeno, NaIO_4 , KHSO_5 , dentre outros. Entretanto, o uso desses catalisadores em reações em meio homogêneo mostrou problemas que resultaram em baixa eficiência catalítica (Figura 5) visto que levavam a espécies cataliticamente inativas (Figura 5a). A dimerização dos complexos por meio do estabelecimento de pontes μ -oxo entre os metais de dois anéis porfirínicos e (b) a auto-oxidação destrutiva dos complexos devido à aproximação dos anéis do macrocíclicos, são exemplos de reações que acontecem em solução e podem levar a resultados catalíticos inferiores (Figura 5) [5].

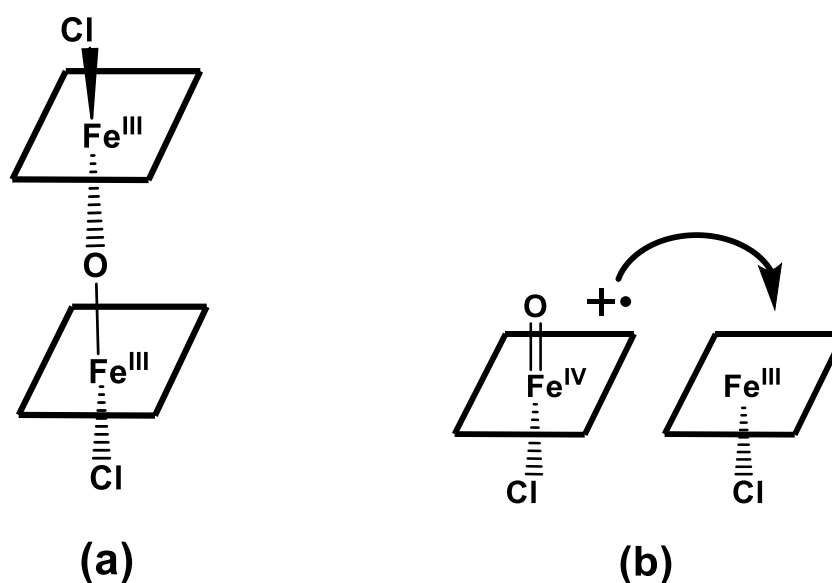


Figura 5: Inativação de espécies catalíticas ativas: (a) pontes μ -oxo entre anéis porfirínicos e; (b) auto-oxidação destrutiva das metaloporfirinas.

Dentre as diversas tentativas de superar as dificuldades observadas em meio homogêneo que culminava em baixos rendimentos catalíticos, buscou-se desenvolver novas estruturas porfirínicas mais resistentes, robustas e pouco

propensas a interações bi-moleculares. Assim surgiram as diferentes gerações de porfirinas como citado acima.

Mais recentemente a imobilização de metaloporfirinas em suportes orgânicos (resinas, polímeros, etc.) e inorgânicos (argilas, sílicas, hidróxidos duplos lamelares, dentre outros) [33-39], tem se apresentado como uma solução para isolar a espécie catalítica e impedir sua destruição em meio homogêneo, além disso, a imobilização em um suporte pode agregar ao catalisador potenciais propriedades tais como seletividade por forma e promover um sofisticado ambiente de difusão dos reagentes até o sítio catalítico [36]. Essa abordagem é vantajosa visto que, estando imobilizada a metaloporfirina pode ser retirada do meio de reação e ser reutilizada em reações posteriores [40-44].

Dentre os compostos que podem ser utilizados como suportes inorgânicos para a imobilização de metaloporfirinas diversas, a sílica pura ou em suas diferentes formas funcionalizadas e morfologicamente diferenciadas, por meio de diferentes processos de obtenção, tem se destacado nos últimos anos [45-47].

1.5 Sílica obtida pelo processo sol-gel ácido

Materiais baseados em sílica (SiO_2) são empregados na indústria de diversas formas, tais como: dispositivos eletrônicos, semicondutores, cerâmica, polímeros, entre outros [44]. Mais recentemente, a síntese de sólidos baseados em sílica pelo processo sol-gel tem despertado grande interesse, pois além de ser um procedimento simples, permite a formação de óxidos inorgânicos com propriedades moduláveis e em condições brandas de reação [45,46].

No processo sol-gel o sólido é formado por meio de diversos processos de transformação, em que uma solução onde se encontram dispersas partículas coloidais (sol) por meio de interações intermoleculares e reações de condensação formam uma rede rígida interconectada de cadeias poliméricas (gel) com comprimento médio da ordem de micrometros [46,47].

O processo sol-gel é baseado na reação de hidrólise e policondensação de alcóxidos de silício, como por exemplo, TEOS (tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Tanto a hidrólise quanto a condensação podem ocorrer mediada

Uma das classes de sólidos porosos mais conhecidas são as peneiras moleculares. Um exemplo desse tipo de material é a família dos aluminosilicatos, conhecidas como zeólitas, pertencentes ao grupo dos materiais microporosos.

As zeólitas apresentam reconhecida capacidade catalítica em virtude de propriedades tais como acidez e também área superficial elevada [48,50,53,54]. Contudo, a aplicação dessa classe de material é limitada devido à pequena abertura dos poros, principalmente quando moléculas maiores estão envolvidas, especialmente em sistemas de fase líquida, como frequentemente é o caso da síntese de produtos da química fina, ou até mesmo quando se deseja heterogenizar um catalisador, caso esse seja composto por um metal da primeira ou da segunda série de transição [54,55].

Existem outros materiais porosos que vêm sendo aperfeiçoados visando justamente superar as limitações impostas por determinados sólidos, como no caso dos aluminosilicatos. Dentre esses materiais destacam-se os chamados Materiais Mesoporosos Ordenados (*Ordered mesoporous materials*), especialmente aqueles baseados em sílica, um composto inorgânico de morfologia uniformemente porosa, formado por meio da interação entre grupos siloxanos (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH) [56].

Materiais baseados em sílica mesoporosa ordenada vêm atraindo grande interesse devido a uma série de características importantes que apresentam, como por exemplo, alta área superficial e tamanho de poros que variam entre 2 e 50 nm, distribuição uniforme dos poros por toda extensão do material, excelente estabilidade mecânica e química, dentre outras, potencializando assim as possibilidades de aplicações para esses materiais principalmente na catálise [48,50,54,57].

A primeira família de materiais mesoporosos baseados em sílica que foi desenvolvida é conhecida como M41S, concebida por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, sendo o primeiro membro dessa família, a sílica mesoporosa denominada de MCM-41, apresentando um arranjo de poros hexagonal do tipo *honeycomb* e altamente ordenado [50].

A sílica mesoporosa MCM-41 foi obtida como produto da reação de uma fonte de silício, e um surfactante catiônico quaternário, sob condição alcalina, método esse conhecido como *Liquid Crystal Templating* (LCT) [48,50,54].

O mecanismo de formação do material mesoporoso a partir do método LTC é baseado na interação eletrostática entre as moléculas do surfactante carregadas positivamente e as espécies de sílica carregadas negativamente [48,50]. Contudo, dependendo das condições de síntese, a fonte de silício ou o tipo de surfactante usado, muitos outros materiais mesoporosos podem ser obtidos (Figura 7) [54,58].

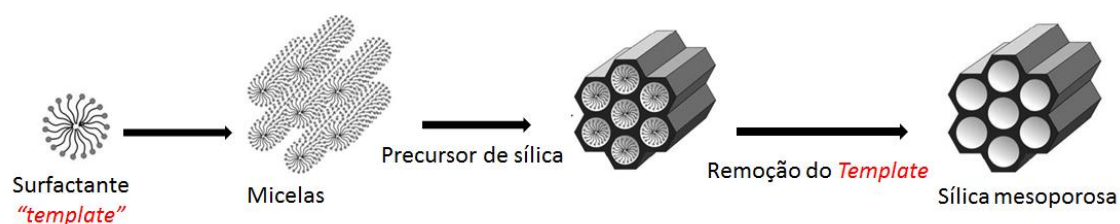


Figura 7: Proposta para o mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*) [48].

Um exemplo que ilustra essa sensibilidade às condições de síntese é o trabalho desenvolvido por Tanev e Pinnavaia [58] onde, por meio da utilização de um surfactante neutro primário (dodecilamina) e um precursor de sílica neutro, realizaram a síntese do material de sílica mesoporosa denominado de HMS (*Hexagonal mesoporous sílica*) [58].

O mecanismo de formação da sílica HMS é baseado na interação entre as ligações de hidrogênio e a auto-montagem entre as micelas de amina primária e o precursor inorgânico de sílica. Essa rota de síntese produz um material com paredes mais espessas (melhorando a estabilidade térmica e mecânica) e com as propriedades texturais similares àsquelas produzidas quando se utiliza a metodologia LCT, por exemplo [48,53,59,60].

Por apresentarem propriedades que vão desde porosidade e tamanho de poros adequados, até estabilidade térmica, mecânica e química e ainda, possuírem metodologias de síntese relativamente simples, a utilização dos materiais mesoporosos, especialmente aqueles baseados em sílica, como suporte para a imobilização de catalisadores, está cada vez mais sob o foco dos pesquisadores [54,61,62].

Liu et al. [55] relataram a imobilização da rutênio (II) meso-tetrakis(4-clorofenil)porfirina em sílica MCM-41 funcionalizada com 3-aminopropiletoxissilano. Esses autores mostraram que a heterogenização do catalisador em sílica mesoporosa foi essencial na manutenção da sua estabilidade, alcançando altos números de *turnovers* no processo catalítico.

Em trabalho posterior, Liu et al. [63], por meio da heterogenização do catalisador metaloporfirínico também em sílica mesoporosa, obtiveram um melhoramento na seletividade para epóxido na reação de oxidação de alcenos.

Esses e muitos outros relatos sugerem que se busque cada vez mais o aperfeiçoamento de metodologias na síntese de novos materiais, baseados em sílica mesoporosa especialmente voltados para o campo da catálise.

1.7 Reações de redução Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) empregando metaloporfirinas com Sn(IV) e Al(III)

Reações com alta eficiência e seletividade são essenciais, especialmente na síntese de compostos com maior sofisticação como frequentemente é o caso dos compostos da química fina.

As reações de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* de aldeídos e cetonas são exemplos de reações de alta seletividade e que podem ser realizadas em condições brandas de reação [64,65].

A reação de redução MPV, como é conhecida, é vantajosa por fornecer um caminho de reação com alta seletividade na redução grupamentos carbonílicos, mesmo na presença de diferentes funcionalidades que também podem sofrer redução, tais como duplas ligações conjugadas C=C e grupamento nitro, por exemplo e, dessa forma, se apresenta como uma interessante via para a redução de aldeídos e cetonas aos correspondentes álcoois [66].

Esse tipo de reação foi primeiramente relatado em 1925 quando Meerwin e Schimdt, utilizando trietóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OEt})_3$) como catalisador e etanol como doador de hidrogênio, realizaram a redução de um aldeído ao seu correspondente álcool [67].

Na mesma época e de maneira independente, Verley investigou a redução de butiraldeído utilizando geraniol como doador de hidrogênio,

empregando como catalisador o trietóxido de alumínio. Posteriormente, em 1926, Ponndorf ampliou o escopo desse tipo de reação quando investigou a reação entre cetonas utilizando o álcool secundário isopropanol como doador de hidrogênio e como catalisador isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$) [68].

A reação de redução MPV foi desenvolvida utilizando como catalisador alcóxidos de alumínio e a atividade catalítica desses catalisadores pode ser atribuída ao caráter ácido de Lewis do metal juntamente com a labilidade dos ligantes, seja na forma de reagente ou produto.

O mecanismo conhecido para essa reação em meio homogêneo, utilizando alcóxido de alumínio como catalisador envolve as seguintes etapas: (a) coordenação do composto carbonílico ao centro metálico do catalisador, promovendo um aumento de caráter positivo no grupo carbonílico; (b) transferência de hidrogênio na forma de hidreto de um ligante alcóxido do catalisador para o grupamento carbonílico ligado ao metal; essa transferência ocorre mediante a formação de um estado de transição de seis membros; (c) dissociação do novo composto carbonílico formado e alcóolise do alcóxido de saída que sai como álcool, causando a regeneração do catalisador (Figura 8).

A presença do metal é de fundamental importância, pois além de promover a ativação do composto carbonílico, é responsável por manter os ligantes em orientação apropriada para que a reação se processe [64–66].

Apesar da utilização de alcóxidos de alumínio como espécie promotora da reação de redução MPV em meio homogêneo já estar estabelecida, há o inconveniente da utilização de quantidades estequiométricas desses alcóxidos no meio de reação para que essa se processe satisfatoriamente em termos de rendimento do produto desejado.

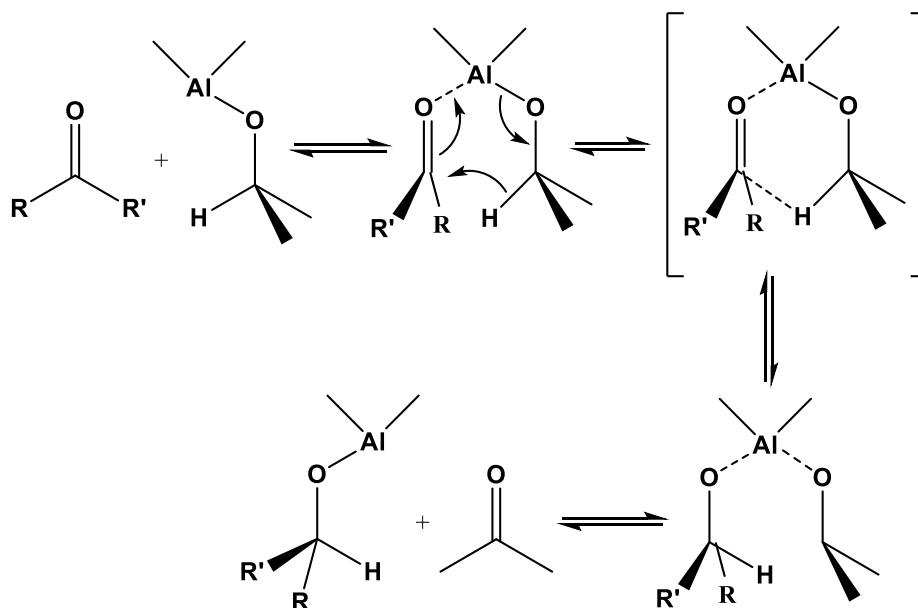


Figura 8: Mecanismo de reação MPV mediada por alcóxido de alumínio

Atualmente tem-se buscado desenvolver catalisadores sólidos para processos heterogêneos visando aplicação na reação de redução MPV visto esses catalisadores sólidos promoverem reações com conversão e seletividade similares aos catalisadores empregados em processos homogêneos, além de propiciar a reciclagem e reuso do catalisador. Nesses casos, diferentes centros metálicos têm sido empregados na catálise [69-75].

Recentemente, Corma et al. [74] apresentaram o emprego de estanho inserido em zeólita β como catalisador da reação de redução MPV de cicloexanona ao álcool, usando o 2-butanol como álcool secundário doador de hidrogênio [76-78]. Apesar desses poucos relatos com metais, há poucos trabalhos que fazem uso de complexos como catalisadores da reação de MPV.

O uso de metaloporfirinas como catalisadores de reação MPV é pouco explorado na literatura o que estimula a sua investigação. Apenas Inoue et al. utilizaram a porfirina [5,10,15,20-tetrakis(fenilporfirina)alumínio (III)] ($[Al(TPP)]$) como catalisador na reação de redução de cicloexanona e derivados, usando quantidades equimolares de reagentes e 0,2 equivalentes de catalisador a 30 °C em clorofórmio, obtendo conversões da ordem de 80% do álcool correspondente [75]. Quando isoborneol foi usado como doador de hidrogênio na reação de redução da 2-metilcicloexanona o produto foi formado com uma relação cis/trans

de 93:7 após 0,3 horas com 93% de conversão. Contudo, após 5 horas de reação ocorreu uma inversão na relação cis/trans de 5:95 com 100% de conversão.

1.8 Reações de esterificação empregando metaloporfirinas com Sn(IV) e Al(III)

A reação de esterificação de álcoois por ácidos carboxílicos é uma importante via sintética para a indústria. Os ésteres formados nessas reações podem apresentar uma rica variedade de diferentes estruturas químicas além de possuírem diferentes aplicações tais como em solventes, perfumes, precursores farmacêuticos, agroquímicos, dentre outros [76,77].

Mais recentemente reações de esterificação vêm sendo exploradas na indústria de biocombustíveis como importante rota na obtenção do biodiesel.

Fontes energéticas alternativas e menos poluentes que possam substituir o uso dos derivados fósseis têm se tornado uma demanda mundial. Nesse contexto, os biocombustíveis destacam-se, pois, apresentam vantagens em relação aos combustíveis fósseis, tais como baixa emissão de gases poluentes como SO₂, SO₃, CO; ser biodegradável, e, principalmente, por ser derivado de fontes renováveis.

A síntese de biocombustíveis é baseada em reações de transesterificação de triacilglicerídeos (Figura 9) ou reações de esterificação de ácidos graxos na presença de álcoois de cadeia curta tais como etanol ou metanol e frequentemente utilizando como catalisador um ácido de Brønsted como, por exemplo, o ácido sulfúrico (Figura 10) [78,79].

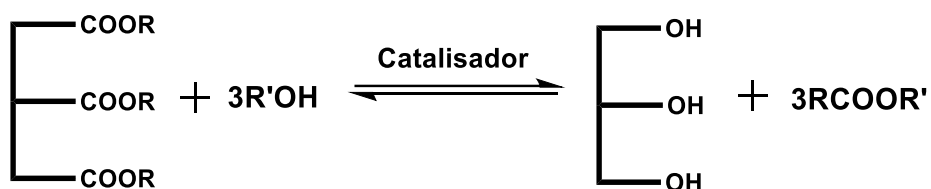


Figura 9: Reação de transesterificação de triacilglicerídios para produção de biodiesel.

O mecanismo deste tipo de reação catalisada por ácido é extremamente complexo, e várias etapas são necessárias até que o produto seja formado.

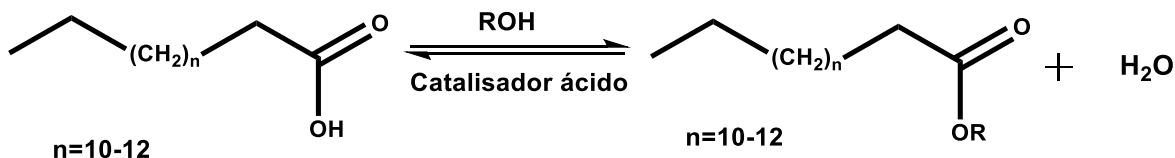


Figura 10: Reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.

A utilização de ácidos inorgânicos como catalisadores de reação de esterificação em meio homogêneo ainda é amplamente empregada, principalmente por exibirem alta eficiência para essa reação [77]. Contudo, com o uso desses ácidos há o inconveniente em relação ao trabalho de separação dos produtos e remoção do sal formado durante o processo de neutralização do ácido, além da possibilidade de corrosão do equipamento utilizado na síntese, por exemplo, em um processo industrial [76].

Para superar essas desvantagens, esforços têm sido feito no desenvolvimento de sistemas catalíticos utilizando sólidos para reação em meio heterogêneo [79,80].

O uso de catalisadores sólidos para reações de síntese de biodiesel tem crescido nos últimos tempos, principalmente devido à possibilidade de recuperação e reuso desses catalisadores. Existem relatos onde se investigaram a utilização de sólidos básicos e ácidos, para reações de esterificação e transesterificação [80-84].

Recentemente Silva et al. [85] comunicaram a utilização do SnCl_2 como catalisador na reação de esterificação do β -citronelol com alta conversão (88%) e seletividade para o éster (99%).

Apesar dos avanços realizados no planejamento e síntese de novos catalisadores para essa importante reação, a utilização de complexos como catalisadores de reações de esterificação e transesterificação ainda é pouco explorada, o que nos estimula a investigar a atividade desses materiais para essas reações.

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

O objetivo desse trabalho é sintetizar e caracterizar sólidos inorgânicos baseados em sílica mesoporosa que possam servir como suporte para a imobilização de metaloporfirinas e utilizar esses materiais em reações de redução *Merveein-Ponndorf-Verley* (MPV) e esterificação.

Para isto, pretende-se pela primeira vez no grupo obter metaloporfirinas de segunda geração com os metais Sn(IV) e Al(III), visto serem esses metais apropriados para os tipos de reação de interesse.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar porfirinas e metaloporfirinas de segunda geração utilizando íons de metais Sn(IV) e Al(III) (Figura 11).
- Sintetizar e caracterizar suportes inorgânicos baseados em sílica mesoporosa e sílica obtida pelo processo sol-gel ácido.
- Desenvolver estratégias de imobilização de metaloporfirinas nos suportes inorgânicos sintetizados.
- Estudar a aplicação de complexos baseados em metaloporfirinas como catalisadores em reações de diversas.
- Estudar a capacidade de recuperação e reutilização dos materiais preparados em reações catalíticas.

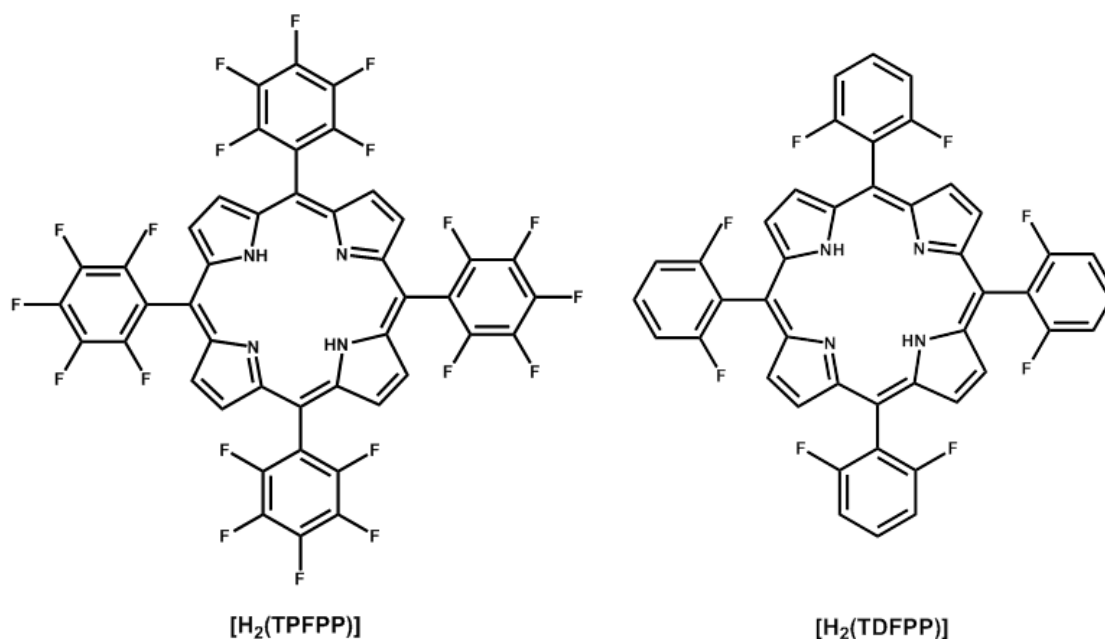


Figura 11: Representação das porfirinas base livre utilizadas neste trabalho a serem metaladas com íons Sn(IV) e Al(III): [H₂(TPFPP)] [5,10,15,20-Tetrakis(pentafluor-fenilporfirina)] e [H₂(TDFPP)] [5,10,15,20-Tetrakis(2,6-difluor-fenilporfirina)].

3. Materiais e métodos

Todos os reagentes e solventes utilizados nesse trabalho apresentavam grau comercial ou analítico sendo empregados sem tratamento prévio. Após o uso, todos os reagentes foram descartados em recipientes apropriados para posterior tratamento para reutilização ou descarte final.

Tabela 1: Materiais utilizados

Composto	Marca	Pureza (%)
Ácido acético glacial	Synth	99,7
1-octanol	Aldrich	≥99
Amônia aquosa (sol. aquosa)	Vetec	28
Hidróxido de sódio	Synth	97
Isopropanol	Alphatec	99,5
Triton X-100	Vetec	-

Metanol	Synth	99,8
Etanol	Biotec	99,5
Cloreto de alumínio (III)	CRQ	99
Cloreto de estanho (II) di-hidratado	Synth	98
Piridina	Carlo Erba	99,7
Diclorometano	Synth	99,5
Clorofórmio	Synth	99,8
Benzonitrila	Aldrich	99
Dimetilformamida	Synth	99,8
Acetona	Biotec	99,5
Sílica gel	Fluka	-
Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	Merck	99
Dodecilamina (DDA)	Aldrich	98
Cicloexano	Carlo Erba	99,5
Tetraetilorto-silicato (TEOS)	Aldrich	99
Sulfato de sódio anidro	Ecibra	PA
Tolueno	Sinthy	PA
3-aminopropil-trietoxisilano (3-APTS)	Aldrich	99

Tabela 2: Equipamentos utilizados.

Equipamento	Observação
Banho de ultrassom	Ultrasonic Cleaner – 1450 USC – UNIQUE
Balança analítica digital	Ohaus, carga máxima 160 g, d = 0,0001 mg
Célula espectrofotométrica	quartzo, com caminho óptico de 1,0 e 0,50 e 1 cm.
Centrífuga	4000 rpm Centribio
Estufas	Neuoni
Evaporador rotatório	Quimis
Chapa de aquecimento e agitação	Corning PC-420D
Mufla	0-1100 °C EDGCON 3P

Espectrofotômetro de FTIR	Biorad 3500 GX
Difratômetro de raios X	XRD-6000, Lab X, Shimadzu
Agitador Vortex	Certomat MV
Cromatógrafo gasoso	Agilent 6850
RMN	Bruker DRX 200 MHz
CHN	Series II 2400 Perkin Elmer CHN

3.1 Instrumentação

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV no modo transmissão no Centro de Microscopia da UFPR. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom e gotejada em uma grade em cobre (300 mesh) revestida com formvar/carbon.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento FEI Quanta 450 FEG, no Centro de Microscopia da UFPR. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostra de alumínio, sendo então metalizada (deposição de uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura.

Cromatografia em fase gasosa (CG)

A quantificação dos produtos das reações catalíticas foi realizada por cromatografia no equipamento Agilent 6850, equipado com uma coluna DB-WAX de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm e detector por ionização de chama (FID). A análise quantitativa dos produtos de reação foi efetuada utilizando o método da padronização interna usando bromo benzeno como

padrão interno. Para as reações de esterificação, os produtos foram quantificados analisando a relação das áreas entre o produto formado e o consumo do reagente limitante da reação.

Difratometria de raios X de pó (DRX) – baixo ângulo

As análises por difratometria de raios X de pó em baixo ângulo foram gentilmente realizadas pela Dr. Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro na Universidade de Aveiro – Portugal. As análises foram realizadas no difratômetro Philips X'Pert operando a 40 kV/50 mA (radiação Cu-K, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com velocidade de varredura de 1° min^{-1} . As amostras foram maceradas em um almofariz e depositadas sobre uma placa adequada para que posteriormente fosse alocada no equipamento para registro do difratograma.

Difratometria de raios X de pó (DRX)

As análises por difratometria de raios X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na geometria Bragg-Bretano de θ - 2θ (disponíveis no departamento de física e no departamento de química da UFPR). As amostras foram maceradas em um almofariz e depositadas sobre uma placa adequada para que posteriormente fosse alocada no equipamento para o registro do difratograma.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS)

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível (UVVIS) foram obtidos em soluções qualitativas da amostra dissolvidas em benzonitrila, clorofórmio, diclorometano ou piridina. Os espectros foram registrados no espectrômetro Hewlett Packard-8452A-Diode Array em células de quartzo com 0,1 cm ou 1,0 cm de caminho óptico, entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

Os espectros eletrônicos (UVVIS) dos sólidos foram obtidos qualitativamente por meio da suspensão em diclorometano de pequenas quantidades de amostras.

Espectroscopia vibracional na região de infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas em amostras preparadas em pastilhas de KBr em um espectrofotômetro BIO-RAD 3500 GX, na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , disponível no Departamento de Química da UFPR. A amostra a ser analisada foi preparada a partir dos sólidos secos, juntamente com o KBr (proporção 1% m/m), e utilizando um almofariz e um pistilo no qual a amostra e o KBr sólidos foram pulverizados até a mistura dos sólidos tornar-se aparentemente homogênea. A mistura foi comprimida e empastilhada para posterior registro do espectro, o qual foi adquirido com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 64 scans.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) H^1 e F^{19}

Os dados de RMN foram obtidos no espectrofotômetro BRUKER DRX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR, disponível no Departamento de Química da UFPR. As amostras para análise foram preparadas em tubos específicos para RMN. Foram pesadas aproximadamente 3,0 mg da amostra de interesse seca, dissolvida em aproximadamente 1 mL de clorofórmio deuterado. Os deslocamentos químicos (em ppm) foram determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS) para os espectros de H^1 e Hexafluorbenzeno para os espectros de F^{19} .

Análise Elementar CHN

As análises químicas foram gentilmente realizadas pelo Prof. Dr. Guilherme Sippel Machado. As amostras foram pesadas em cápsulas (cadinhos) de estanho e posteriormente inseridas no equipamento de análise elementar. Utilizou-se como padrão para calibração do equipamento acetanilida. A cada doze análises realizadas no equipamento, uma amostra de padrão era analisada

para verificação e validação dos resultados (Padrão de acetanilida: C – 71,09%; H – 6,71%; N – 10,36%).

Capítulo 1: Síntese e caracterização das porfirinas base livre meso-substituídas [H₂(TDFPP)] e [H₂(TPFPP)] e metaloporfirinas com íons Sn(IV) e Al(III)

Parte 1: síntese e caracterização das porfirinas base livre [5,10,15,20-tetrakis(pentafluorfenilporfirina)] e [5,10,15,20-tetrakis(difluorfenilporfirina)]

1. Parte experimental

As porfirinas base livre meso-substituídas utilizadas nesse trabalho, [H₂(TDFPP)] [5,10,15,20-Tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] e [H₂(TPFPP)] [5,10,15,20-Tetrakis (pentafluorfenilporfirina)] (Figura 11), foram sintetizadas e purificadas baseando-se na metodologia proposta por Lindsey [86].

A síntese das porfirinas utilizando o método de Lindsey ocorre por meio da reação de condensação entre o pirrol e o respectivo aldeído (2,6-difluorbenzaldeído ou 2,3,4,5,6-pentafluorbenzaldeído (proporção molar 1:1), dependendo do macrociclo desejado, utilizando como solvente diclorometano, na presença de um catalisador ácido (eterato de trifluoreto de boro) em temperatura ambiente (Figura 12).

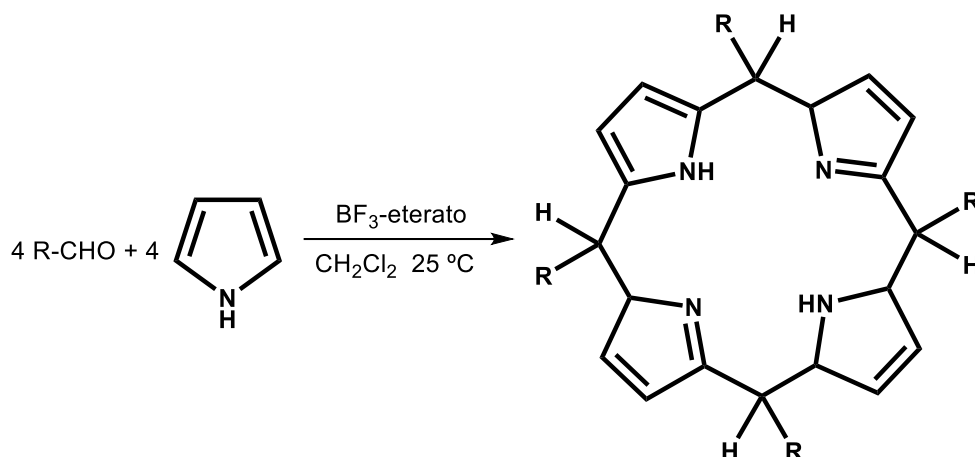


Figura 12: Esquematisação da reação de condensação entre aldeído e pirrol.

A reação pode ser acompanhada por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS), onde o monitoramento da banda entre 250 e 350 nm fornece informação acerca da formação do intermediário de reação, o porfirinogênio. Após a identificação desse intermediário, o oxidante 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona (DDQ) é adicionado ao meio de reação para realizar a oxidação do porfirinogênio à porfirina (Figura 13). A formação da porfirina é caracterizada pelo surgimento de uma intensa banda na região de 400 nm (banda Soret), e quatro bandas de menor intensidade na região entre 500 e 650 nm (bandas Q) [13,87].

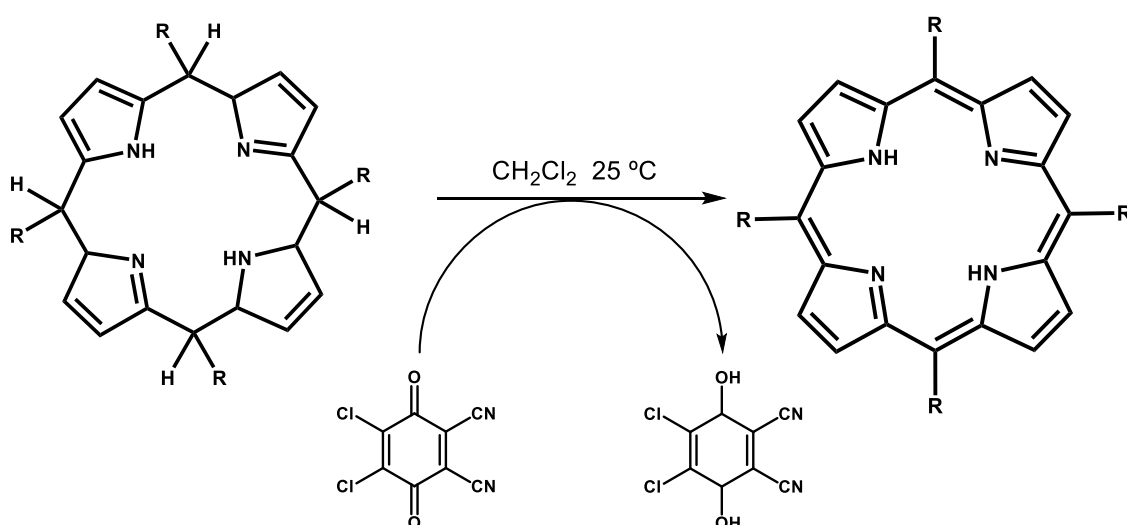


Figura 13: Oxidação do porfirinogênio à respectiva porfirina.

Para a síntese das porfirinas base livre de interesse [5,10,15,20-tetrakis(pentafluorfenilporfirina)] ou [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluorfenilporfirina)] segundo a metodologia descrita por Lindsey et al. [85], quantidades estequiométricas do pirrol recém destilado (0,7 mL, 10 mmol) e do aldeído correspondente a cada porfirina (pentafluorbenzaldeído para a porfirina [H₂(TPFPP)] -1,23 mL, 10 mmol e 2,6-difluorbenzaldeído para a porfirina [H₂(TDFPP)] – 1,07 mL, 10 mmol), diclorometano previamente seco com sulfato de sódio anidro (100 mL), 58,5 mg (1 mmol) de NaCl e 1 mL de catalisador BF₃ eterato (eterato de trifluoreto de boro) em éter foram adicionados em um balão de fundo redondo de 3 bocas sob temperatura ambiente. As duas bocas laterais do balão foram fechadas com septos de borracha e a central foi conectada a um condensador de refluxo. O sistema foi mantido sob atmosfera de argônio durante todo o período de reação. Além disso, manteve-se o sistema sob agitação por um período de 60 minutos. Após esse período, detectou-se a formação do porfirinogênio no meio de reação por meio do monitoramento da banda na região de 300 nm no espectro eletrônico de alíquotas retiradas em determinados períodos. Após isso adicionou-se então 1,71 g (7,5 mmol) do oxidante DDQ (2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona), mantendo-se o sistema sob agitação por mais um período de 60 minutos, até o surgimento da banda Soret na região de 400 nm no espectro eletrônico, caracterizando a formação da porfirina.

Após o período de reação, o produto de síntese foi concentrado em um evaporador rotatório e o sólido resultante foi dissolvido em acetona. A mistura (porfirina e impurezas) foi submetida a uma coluna de sílica gel 70-230 mesh, utilizado hexano como eluente, dessa forma, as impurezas ficaram retidas na coluna, enquanto a porfirina eluiu pela coluna. Frações de porfirinas foram coletadas e analisadas por espectroscopia eletrônica. Após isso, as frações recolhidas na cromatografia foram novamente concentradas em evaporador rotatório, e o sólido resultante dissolvido em acetona sendo a solução resultante colocada para cristalizar em dessecador.

As porfirinas base livre foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia eletrônica UVVIS, análise elementar CHN, RMN H¹ e RMN F¹⁹.

1.1 Resultados e discussão

1.1.1 Caracterização das porfirinas [H₂(TDFPP)] e [H₂(TPFPP)] sintetizadas

As porfirinas base livre [H₂(TDFPP)] e [H₂(TPFPP)] foram caracterizadas por análise química elementar CHN, RMN H¹ e F¹⁹, espectroscopia eletrônica UVVIS e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

Para a porfirina [H₂(TDFPP)] os resultados encontrados segundo a análise química considerando a fórmula molecular de C₄₄H₂₈N₄F₈ (758,67 g/mol) foi de: (em porcentagem) com resultado experimental (e calculado) - C 69,36 (69,66), H 2,88 (2,92), N 7,29 (7,38). Os resultados calculados e experimentais mostraram boa concordância sugerindo o sucesso na obtenção do composto.

Para a porfirina [H₂(TPFPP)] os resultados encontrados foram para a análise química considerando a fórmula molecular de C₄₄H₁₀N₄F₂₀ (974,56 g/mol) foi de; experimental (calculado) C 54,19 (54,23), H 1,16 (1,03), N 5,80 (5,75). Esses resultados também sugerem o sucesso na obtenção do composto.

As análises de RMN H¹ para a porfirina [H₂(TDFPP)] (CDCl₃, TMS(0), δ ppm) pode ser observada na (Figura 14). Pode-se observar os sinais característicos esperados para a estrutura da porfirina apresentada na Figura 11 (8,9 ppm (8H, pirrol), 7,8 a 7,4 ppm (12H anéis fenila) e -2,7 ppm (2H, N-H)).

A análise de RMN F¹⁹ (CDCl₃, hexafluorbenzeno(-164,9), δ ppm) também apresentou o sinal em 111,4 ppm correspondente a presença de 8 átomos de flúor orto-fenila (Figura 14). Essas análises também sugerem a obtenção da porfirina.

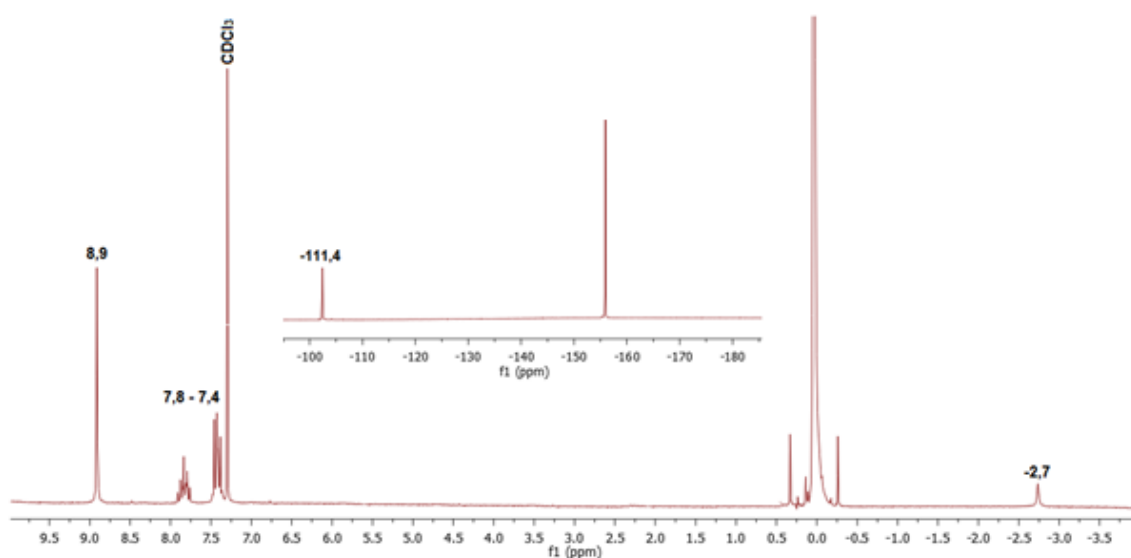


Figura 14: Espectro de RMN H¹ e F¹⁹ da [H₂(TDFPP)].

As análises de RMN H¹ para a porfirina [H₂(TPFPP)] (CDCl₃, TMS(0), δ ppm) pode ser observada na (Figura 15). Pode-se observar os sinais em 8,9 ppm (8H pirrol) e -2,7 ppm (2H N-H). Para a análise de RMN F¹⁹ (CDCl₃, hexafluorbenzeno(-164,9), δ ppm) observam-se os sinais esperados em -139,7 ppm (8F, orto-fenila), -154,4 ppm (4F, para-fenila) e -164,6 ppm (8F meta-fenil) (Figura 15). Tais resultados confirmam a obtenção da porfirina.

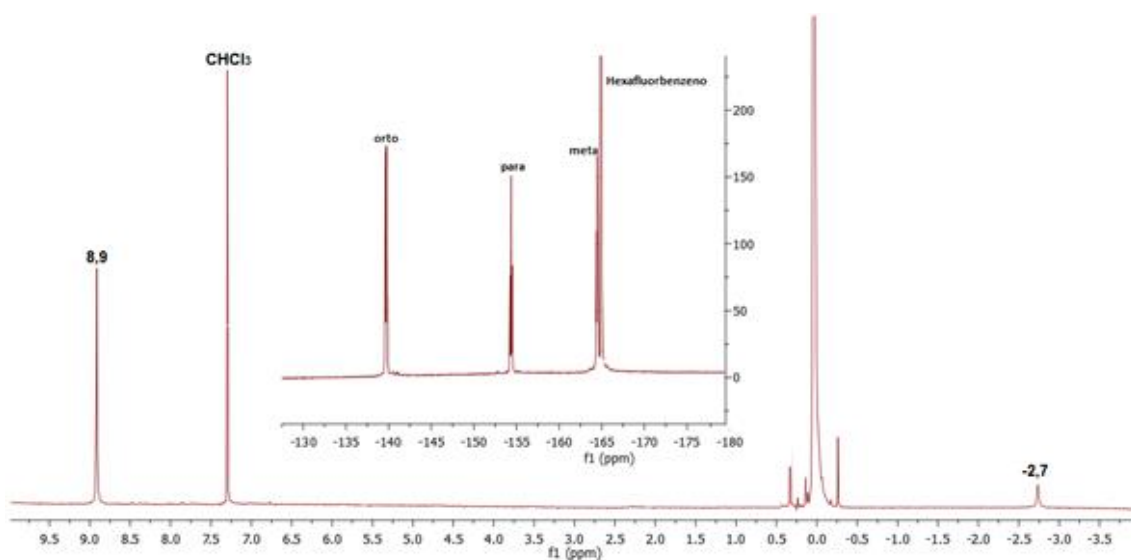


Figura 15: Espectro de RMN H¹ e F¹⁹ da [H₂(TPFPP)].

A (Figura 16) apresenta os espectros eletrônicos das porfirinas sintetizadas (a) $[H_2(TDFPP)]$ e (b) $[H_2(TPFPP)]$. Nos dois espectros apresentados observa-se a presença de intensas bandas na região de 400 nm (banda Soret ou B) e de duas ou três bandas de menor intensidade (bandas Q) na região entre 500 nm e 600 nm, características de porfirinas e resultante da alta conjugação existente no macrociclo.

A origem dessas bandas é atribuída à transições $\pi \rightarrow \pi^*$ entre orbitais ocupados de maior energia HOMO (*highest occupied molecular orbital*) de orbitais anti-ligantes de menor energia LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) [87,88].

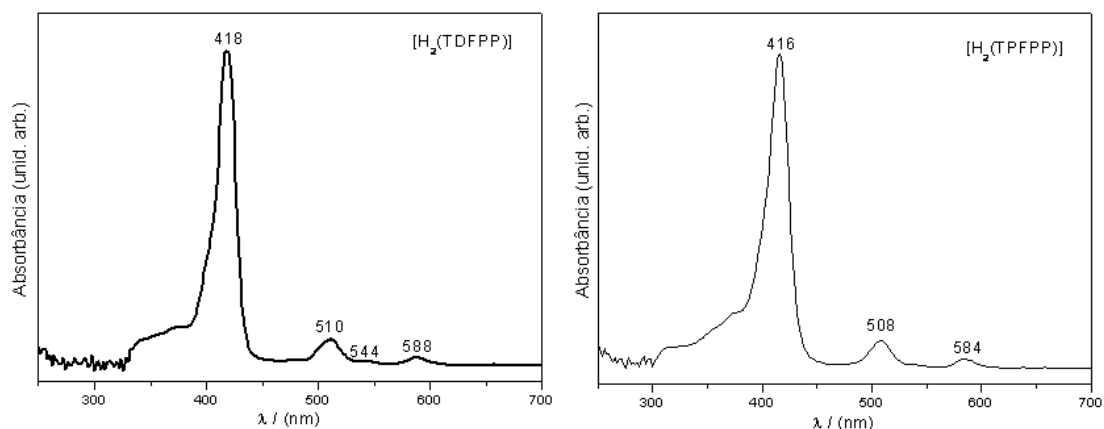


Figura 16: Espectro de UVVIS das porfirinas: (a) $[H_2(TDFPP)]$ e (b) $[H_2(TPFPP)]$ em benzonitrila.

A racionalização do espectro eletrônico de porfirinas e metaloporfirinas foi realizada no início dos anos 1960 por Gouterman, o qual desenvolveu o modelo teórico chamado Modelo dos Quatro orbitais [87].

Por meio desse modelo é possível inferir a simetria dos orbitais HOMO (b_1 e b_2) como a_{1u} e a_{2u} (orbital π) para porfirinas com grupo de pontos D_{2h} (porfirinas base livre) e a simetria dos orbitais LUMO (c_1 e c_2) como e_g (orbital π^*) (Figura 17).

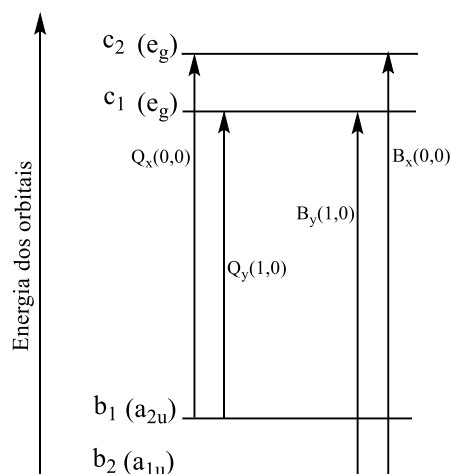


Figura 17: Transições entre níveis eletrônicos e vibracionais de porfirinas base livre (D_{2h}) [90].

Dessa forma, segundo Gouterman, projetando-se eixos de coordenadas cartesianas x e y sobre a estrutura do macrociclo tetrapirrólico, atribui-se a presença de transições B_x , B_y , Q_x e Q_y (Figura 18).

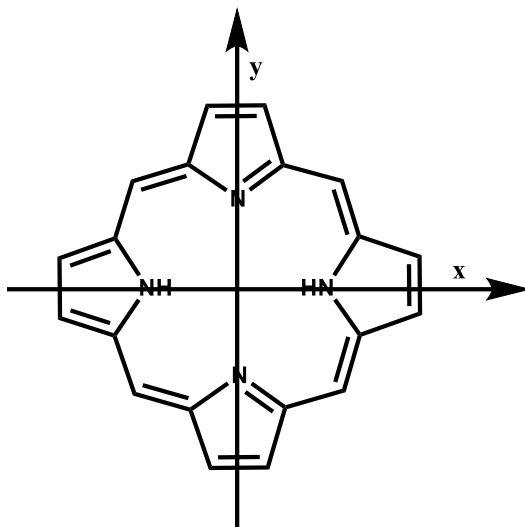


Figura 18: Sistemas de coordenadas cartesianas na porfirina base livre.

Conforme descrito por Gouterman [86], as bandas na região do visível são atribuídas a transições eletrônicas $b_1 \rightarrow c_2$ (Q_x) e $b_1 \rightarrow c_1$ (Q_y), enquanto que as bandas B são originadas de transições eletrônicas entre $b_2 \rightarrow c_1$ e $b_2 \rightarrow c_2$. Essas bandas ainda podem ser representadas por $B_x(0,0)$, $B_y(0,0)$, $Q_x(0,0)$ e $Q_y(0,0)$,

caso essas transições ocorram entre o nível vibracional zero do estado fundamental para o nível vibracional zero do estado excitado, ou podem ser representadas como $Q_x(1,0)$ e $Q_y(1,0)$ caso as transições ocorram para um nível vibracional superior. Em relação as bandas B (Soret), devido a diferença de energia entre as transições $B_x(0,0)$ e $B_y(0,0)$ ser mínima, essa banda surge como uma única banda.

Outra técnica utilizada para caracterizar as porfirinas sintetizadas foi a espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho registrados para as porfirinas base livre apresentam as bandas referentes aos estiramentos e deformação angulares característicos dessa família de compostos.

A (Figura 19) apresenta o espectro de infravermelho para as porfirinas base livre $[H_2(TDFPP)]$ e $[H_2(TPFPP)]$. A partir desses espectros foi possível fazer a atribuição das principais bandas características dos compostos [90].

A banda em 3320 cm^{-1} é atribuída à deformação axial N-H dos nitrogênios pirrólicos. Observa-se uma banda na região 1465 cm^{-1} referente à deformação axial $R'-CH-R$ das pontes metínicas referente as posições meso do anel porfirínico. Em 1624 cm^{-1} e em 1000 cm^{-1} há a presença de bandas que podem ser atribuídas ao estiramento $C=C$ do macrociclo, e em 1340 cm^{-1} referente a deformação axial C-N. Observa-se também uma banda em 1234 cm^{-1} que é relacionada a deformação C-H no plano, atribuída aos grupos fenila. As bandas em 880 cm^{-1} , 780 cm^{-1} e 710 cm^{-1} são atribuídas a deformações fora do plano de grupos C-H (anel porfirínico) e $CH=CH$ trans C-H, respectivamente. Em 575 cm^{-1} observam-se bandas referentes à deformação angular fora do plano de grupo C-H do anel porfirínico [89,90].

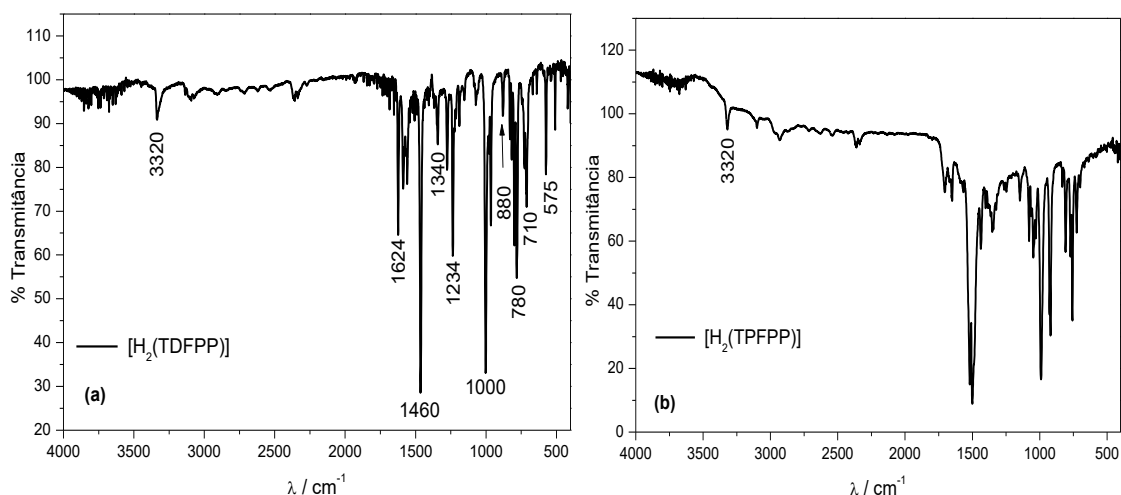


Figura 19: Espectro de infravermelho das porfirinas base livre: (a) $[H_2(TDFPP)]$ (b) $[H_2(TPFPP)]$ (amostras em pastilha de KBr).

Parte 2: metalação e caracterização das porfirinas base livre $[H_2(TDFPP)]$ e $[H_2(TPFPP)]$ com íons $Sn(IV)$ e $Al(III)$

2.1 Parte experimental

2.1.1 Primeira tentativa de metalação da porfirina $[H_2(TDFPP)]$ com íons $Sn(IV)$

A primeira tentativa de metalação da porfirina base livre com íons $Sn(IV)$ foi realizada baseando-se na metodologia de Crossley [91]. Pesou-se aproximadamente 30 mg da porfirina $[H_2(TDFPP)]$ (4 mmol), que foram solubilizadas com 15 mL de piridina em um balão de duas bocas sob agitação magnética. Em seguida, a solução foi colocada sob aquecimento e refluxo. Após a temperatura do sistema atingir 130 °C, adicionou-se o sal cloreto de estanho (II) di-hidratado previamente solubilizado em 5 mL de piridina (o correspondente a 10 em excesso, em proporção molar). O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo por 30 h. O processo de metalação foi acompanhado por espectroscopia eletrônica (UVVIS).

Após o término da metalação, observou-se uma mudança no perfil espectral (UVVIS) das amostras analisadas em relação à porfirina base livre e uma mudança na cor da solução, passando de marrom escuro para púrpura, dando indício de que o processo de metalação ocorrera. A metaloporfirina foi então purificada seguindo o procedimento descrito na literatura [27,91]. Nessa metodologia a metaloporfirina foi isolada do meio de reação pela adição de água desionizada à solução, fazendo com que ocorresse a precipitação de um sólido púrpura. O sólido precipitado foi então submetido a uma filtração simples e lavado abundantemente com água para eliminação de todo o sal de estanho residual. Apesar de ter sido obtida a metaloporfirina por esse procedimento, a metodologia de purificação acima descrita não foi utilizada para outras porfirinas, pois, no procedimento de lavagem com água para retirada do sal, observou-se por espectroscopia eletrônica (UVVIS) que a porfirina foi desmetalada após o processo de lavagem.

2.1.2 Segunda tentativa de metalação da porfirina [H₂(TDFPP)] com íons Sn(IV)

A segunda tentativa de metalação da porfirina base livre com íons Sn(IV) foi realizada baseando-se na metodologia de Adler [92].

Pesou-se aproximadamente 30 mg da porfirina [H₂(TDFPP)] (4 mmol) que foram solubilizadas com 15 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) em um balão de duas bocas sob agitação magnética. Em seguida, a solução foi colocada sob aquecimento e após o sistema entrar em refluxo (aproximadamente 140 °C), adicionou-se o sal cloreto de estanho (II) di-hidratado (em excesso de cerca de 10 vezes, em quantidade de matéria). O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo por aproximadamente 90 horas. O processo de metalação foi acompanhado por espectroscopia eletrônica de UVVIS. Após todo o período ao qual o sistema foi mantido sob as condições citadas, não se observou mudança no perfil espectral (UVVIS) das amostras analisadas em relação à porfirina base livre, sugerindo assim que não houve formação de metaloporfirina.

2.1.3 Terceira tentativa de metalação da porfirina [H₂(TDFPP)] com íons Sn(IV)

As porfirinas foram metaladas utilizando uma modificação do método de Kobayashi et al. [93].

Pesou-se aproximadamente 25 mg de porfirina [H₂(TDFPP)], 3,3 mmol, ou [H₂(TPFPP)], 2,5 mmol, que foram solubilizadas em 20 mL de benzonitrila previamente seca em sulfato de sódio anidro. Esse sistema foi posto em refluxo (200 °C) e então adicionado o sal de cloreto de alumínio anidro ou cloreto de estanho di-hidratado (cerca de 20 vezes em excesso em relação a quantidade de matéria da porfirina). Após 2 horas de reação uma alíquota foi retirada do meio de reação e analisada por UVVIS. Este procedimento foi repetido a cada hora até não se observar mais mudança no espectro da porfirina (comparado com o espectro da porfirina base livre).

As porfirinas de alumínio foram purificadas por cromatografia em coluna de sílica gel (70-230 mesh, 60 Å) primeiro em clorofórmio para remover toda benzonitrila e a porfirina base livre em seguida o solvente foi trocado por acetona para a remoção da porfirina metalada. A solução final foi seca em sulfato de sódio anidro, e concentrada no rotaevaporador. Ambos os sistemas [Al(TDFPP)Cl] (Al2F) e [Al(TPFPP)Cl] (Al5F) foram postos em dessecador com sílica gel para lenta evaporação do solvente e formação de sólido cristalino.

As porfirinas de estanho [Sn(TDFPP)Cl₂] (Sn2F) e [Sn(TPFPP)Cl₂] (Sn5F) foram precipitadas pela adição de excesso de éter etílico (aproximadamente 100 mL) à solução de metalação. Posteriormente foram filtradas a vácuo, lavadas com éter etílico gelado (para remover a benzonitrila) e secas em dessecador a vácuo.

Todas as porfirinas metaladas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia eletrônica UVVIS, análise elementar CHN, RMN H¹ e RMN F¹⁹.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização das metaloporfirinas (Al₂F; Al₅F; Sn₂F; Sn₅F)

A (Figura 20) apresenta os espectros eletrônicos das porfirinas base livre e das metaloporfirinas de estanho (IV) e alumínio (III) obtidas após os processos de metalação.

As bandas observadas no espectro eletrônico de porfirinas são decorrentes de transições eletrônicas entre dois orbitais HOMO (a_{2u} e a_{1u}) e dois orbitais degenerados LUMO (e_g). Segundo Gouterman [86] quando a porfirina é metalada um dos principais efeitos observados no espectro eletrônico é a diminuição no número de bandas Q na metaloporfirina em relação à porfirina base livre. Esse fenômeno ocorre como reflexo da conjugação entre o orbital $p\pi$ do metal com os elétrons π do anel porfirínico. Dessa forma existe uma interação entre este orbital $p\pi$ do metal e o orbital a_{2u} (HOMO) da porfirina. Como esse orbital a_{2u} está diretamente relacionado com as transições que dão origem às bandas Q, uma perturbação desse orbital irá contribuir para uma significativa alteração dessas bandas (Figura a17).

Além disso, normalmente a interação entre os orbitais do íon de metal de transição e os orbitais π da porfirina são fracas, refletindo assim em um modesto deslocamento da banda Soret após o processo de metalação [94].

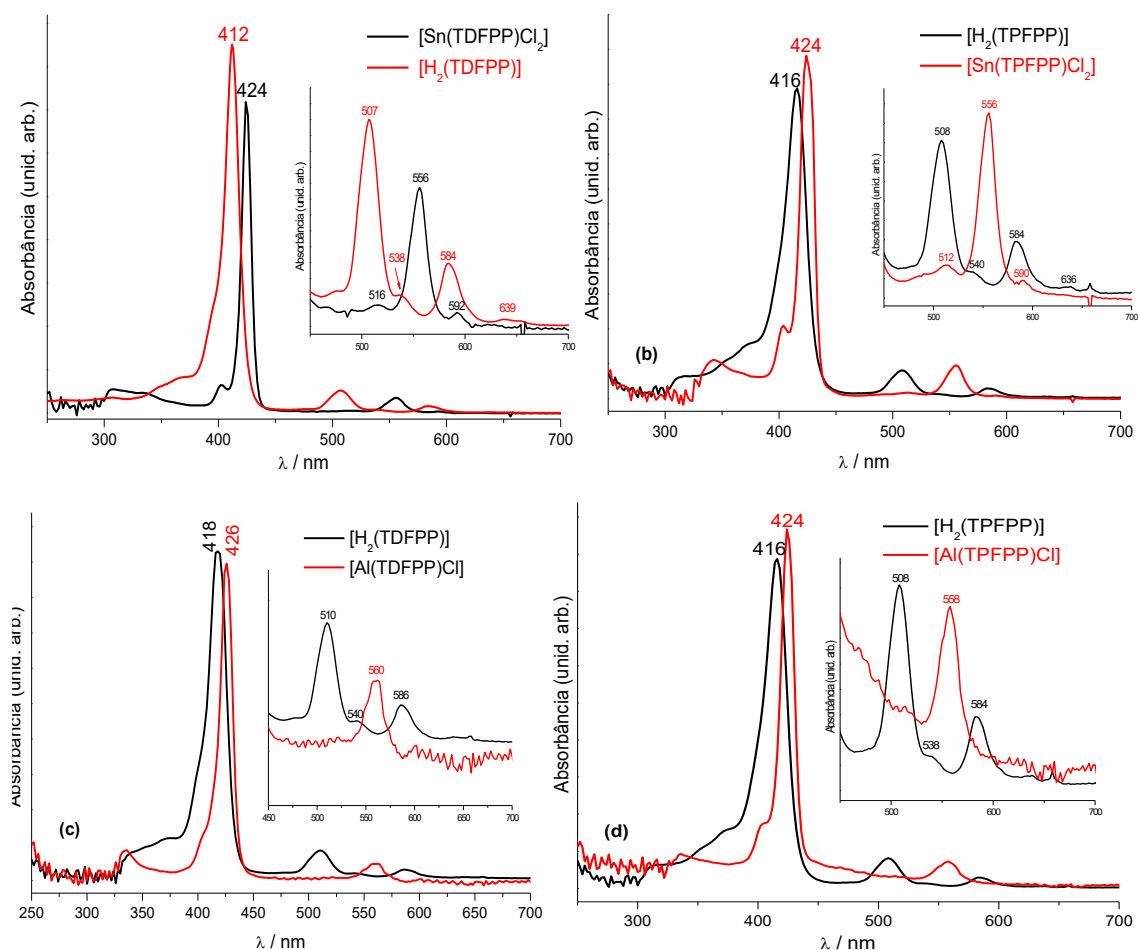


Figura 20: Espectro de UVVIS comparativo entre as porfirinas e as metaloporfirinas: (a) $[H_2(TDFPP)]$ e a $[Sn(TDFPP)Cl_2]$; (b) $[H_2(TPFPP)]$ e $[Sn(TPFPP)Cl_2]$; (c) $[H_2(TDFPP)]$ e a metaloporfirina $[Al(TDFPP)Cl]$ e (d) $[H_2(TPFPP)]$ e a $[Al(TPFPP)Cl]$ em benzonitrila.

Em todos os espectros da (Figura 20) observa-se o deslocamento da banda Soret da região de 412 nm, na porfirina base livre, para 424 nm, na porfirina metalada. Identifica-se também uma mudança espectral na região entre 450 e 700 nm. Nas porfirinas base livre, essa região apresenta 4 bandas Q enquanto que nas porfirinas metaladas observou-se a presença de 3 novas bandas Q em regiões ligeiramente distintas.

O conjunto de modificações espectrais observado nos espectros da (Figura 20) são indícios consistentes de que as porfirinas base livre foram metaladas com os íons de interesse Sn (IV) e Al (III).

Na análise de infravermelho, observa-se que após a metalação (Figura 21), as metaloporfirinas apresentam características espectrais semelhantes às

observadas nas respectivas bases livre (Figura 19). Contudo, nota-se algumas pequenas diferenças. Observa-se o desaparecimento da banda na região de 3320 cm^{-1} (destacada pela linha pontilhada) referente à deformação axial N-H dos nitrogênios pirrólicos. O desaparecimento das bandas nesta região é esperado visto que para que o íon metálico possa se inserir na cavidade do anel porfirínico, é necessário que ocorra a remoção dois íons hidrogênio que interagem com os nitrogênios amínicos do anel.

Portanto, a partir dos resultados de infravermelho, é possível sugerir também que as porfirinas foram metaladas com sucesso.

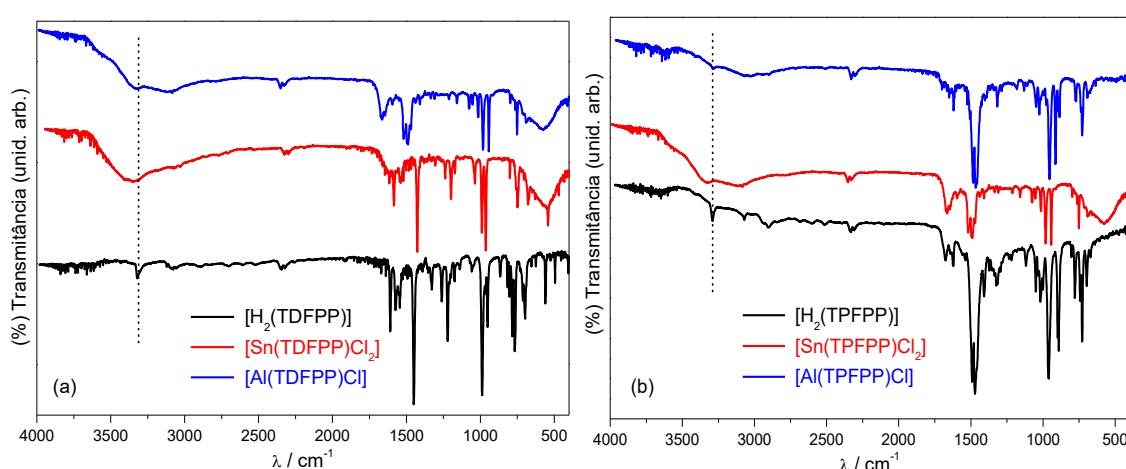


Figura 21: Espectro de infravermelho comparativo entre a porfirinas e as metaloporfirinas derivadas: (a) $[H_2(TDFPP)]$, $[Sn(TDFPP)Cl_2]$ e $[Al(TDFPP)Cl]$; (b) $[H_2(TPFPP)]$, $[Sn(TPFPP)Cl_2]$ e $[Al(TPFPP)Cl]$ (amostras preparadas em pastilha de KBr).

Os valores encontrados na análise elementar CHN para os complexos estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Análise de CHN das metaloporfirinas sintetizadas

Complexo	Fórmula	Massa molar (g/mol)	C %		H %		N%	
			Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
Al2F	C₄₄H₂₀ClF₈N₄Al	819,09	64,25	64,52	2,36	2,46	7,02	6,84
Sn2F	C₄₄H₂₀Cl₂F₈N₄Sn	946,25	55,62	55,85	1,16	1,13	5,98	5,92
Al5F	C₄₄H₈ClF₂₀N₄Al	1034,98	51,49	51,06	0,82	0,78	5,76	5,45
Sn5F	C₄₄H₈Cl₂F₂₀N₄Sn	1162,14	45,68	45,48	0,74	0,69	4,71	4,82

Exp: valor experimental; Calc: valor calculado.

Baseado nas análises realizadas, propõem-se as seguintes estruturas para as porfirinas metaladas (Figura 22).

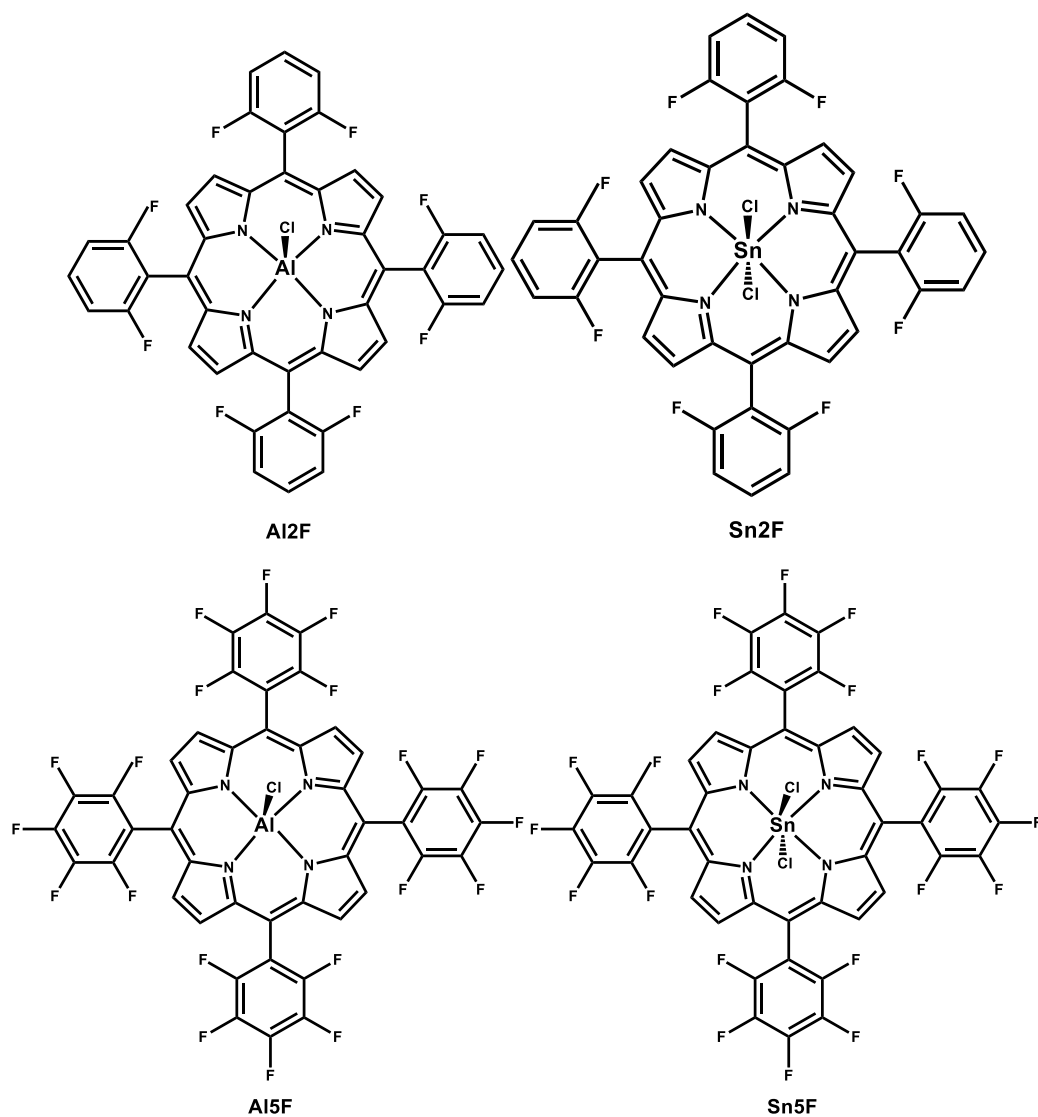


Figura 22: estruturas propostas para as porfirinas Al2F, Sn2F, Al5F e Sn5F.

Capítulo 2: Síntese e caracterização dos suportes inorgânicos baseados em sílica

Parte 1: síntese e caracterização dos sólidos baseados em sílica mesoporosa recobrando sílica amorfa ($\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$, funcionalização e imobilização de metaloporfirinas

1.1 Experimental

O procedimento de síntese da sílica amorfa recoberta com sílica mesoporosa da família da sílica ($\text{SiO}_2\text{@MCM}$) e da família da sílica HMS ($\text{SiO}_2\text{@HMS}$) foi baseado no trabalho descrito por Jiang et al. [95] com algumas adaptações.

No procedimento descrito pelos autores, a síntese é realizada em duas etapas. A primeira etapa (Figura 23) envolve a síntese de núcleos esféricos (*core*) de sílica amorfa utilizando a metodologia de microemulsão reversa [96].

No procedimento executado e descrito nesse trabalho utilizou-se o dobro da quantidade de reagentes utilizada pelos autores para a síntese dos núcleos esféricos de sílica amorfa.

Em uma segunda etapa (Figura 24), os núcleos de sílica amorfa sintetizados na etapa anterior (*core*) são revestidos (*shell*) com uma camada de sílica mesoporosa (MCM ou HMS), utilizou-se seis vezes a quantidade de reagentes descrita pelos autores. O detalhamento da síntese é relatado na sequência.

1.2 Etapa 1 – síntese dos núcleos de sílica (*core*)

Em um erlenmeyer de 250 mL preparou-se uma microemulsão pela adição de 0,010 g de Triton X-100, 10 mL de álcool isopropílico, 44 mL de cicloexano, 2 mL de água desionizada e 0,6 mL de amônia aquosa. Colocou-se o sistema sob agitação magnética à temperatura ambiente de aproximadamente 24 °C por um período de 30 minutos. Adicionou-se lentamente 0,5 mL de TEOS

e o sistema permaneceu sob agitação magnética durante 24 horas. Após esse tempo, cessou-se a agitação e os núcleos de sílica formados foram isolados da microemulsão com a adição ao erlenmeyer de 50 mL de água desionizada. Deixou-se o sistema em repouso por 24 horas, até que toda a sílica formada pudesse se depositar no fundo do recipiente. Após esse processo de decantação, a sílica foi centrifugada e lavada com aproximadamente 5 mL de metanol e etanol, seis vezes com cada solvente, para eliminar vestígios de reagentes utilizados no preparo da microemulsão, que ainda estivessem presentes entre os núcleos de sílica formados. Posteriormente, as partículas obtidas foram dispersas em 9 mL de água desionizada e alocadas em um frasco âmbar para uso futuro.

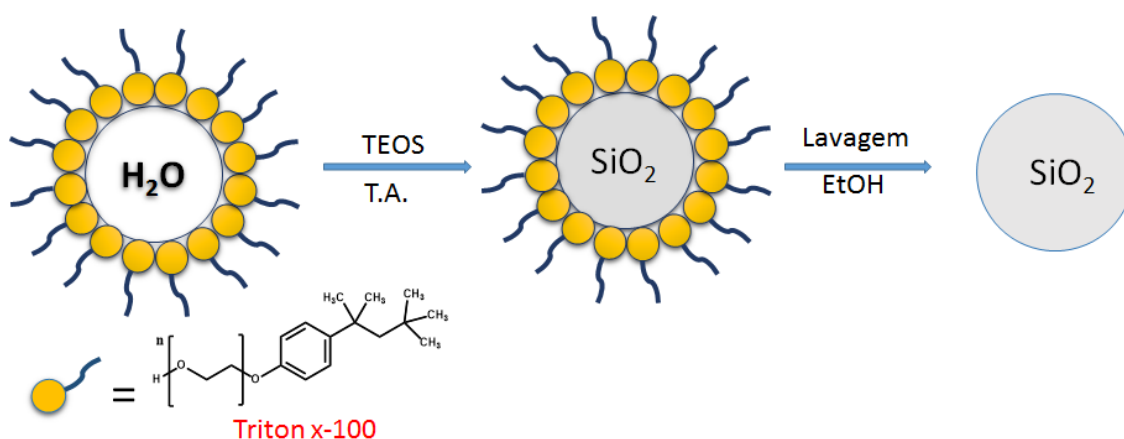


Figura 23: Etapa 1 – Representação esquemática da síntese dos núcleos esféricos de sílica amorfa.

1.3 Etapa 2 – síntese de sílica mesoporosa sobre a sílica amorfa (*shell*)

1.4 Sílica mesoporosa MCM (*shell*)

Em um erlenmeyer de 250 mL, transferiu-se 3 mL da suspensão de partículas de sílica (*core*) formadas na etapa 1. Em seguida, com o sistema sob agitação magnética, adicionou-se 60 mL de uma solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) $8,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Após esse procedimento, 0,6 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio $0,1$ mol L⁻¹ foi adicionado ao erlenmeyer seguido da adição de 0,3 mL de uma solução 20% (v/v) de TEOS em etanol. A

adição de TEOS foi repetida por três vezes respeitando-se intervalos de 30 min. após cada adição.

Depois de todo o volume de TEOS ter sido adicionado, manteve-se o sistema sob agitação magnética por 24 horas a temperatura de aproximadamente 24 °C. As partículas obtidas foram centrifugadas e lavadas com metanol e etanol por seis vezes, visando eliminar qualquer resquício do template (CTAB) ou qualquer outro reagente presente no meio de reação. Após lavagem, transferiu-se a sílica obtida para um vidro de relógio que foi levado a estufa para secar a 60 °C por 24 horas. O material branco opaco obtido foi raspado e transferido para um recipiente adequado de vidro. Posteriormente ele foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X de pó (DRX).

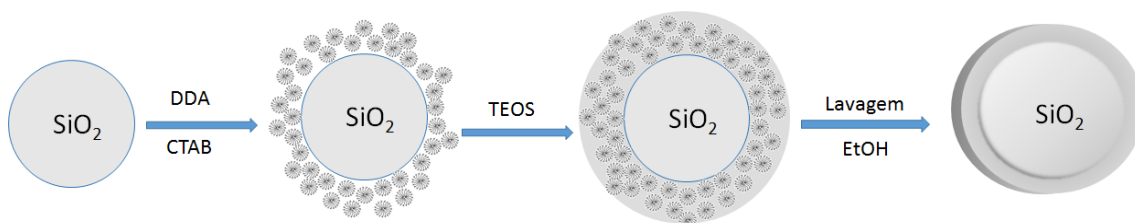


Figura 24: Etapa 2 - Representação esquemática da síntese de sílica mesoporosa sobre a sílica amorfa formando a estrutura $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ ou $\text{SiO}_2\text{@HMS}$, dependendo do surfactante utilizado.

1.5 Sílica mesoporosa HMS (*shell*)

O procedimento para a síntese da sílica mesoporosa HMS sobre a sílica amorfa previamente preparada, em um processo denominado *core-shell*, foi exatamente o mesmo procedimento utilizado na síntese da sílica MCM (etapa 2A), com exceção do agente direcionador de estrutura utilizado. Para sintetizar a sílica mesoporosa HMS utilizou-se uma solução com concentração $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dodecilamina (DDA) em mistura etanol/água 50% (v/v) como agente direcionador de estrutura [48,58].

1.6 Funcionalização da sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ com 3-aminopropiltrietoxissilano

A funcionalização da sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ preparada com o agente silanizante 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS) foi baseada em metodologia já utilizada por nosso grupo (Figura 25) [96].

Pesou-se 900 mg de sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@HMS}$, transferiu-se o sólido para um cadinho que foi transferido para uma estufa a 110 °C por 24 horas. Após esse tempo, transferiu-se a sílica para um balão de 50 mL com 3 bocas e fundo redondo, seguido da adição de 20 mL de tolueno previamente seco com sulfato de sódio anidro e um agitador magnético. Em seguida, montou-se o sistema de refluxo mantido sob atmosfera de argônio. Com o sistema em refluxo, adicionou-se 4 mL do agente silanizante 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS). O sistema foi mantido sob agitação magnética e atmosfera de argônio por 24 horas.

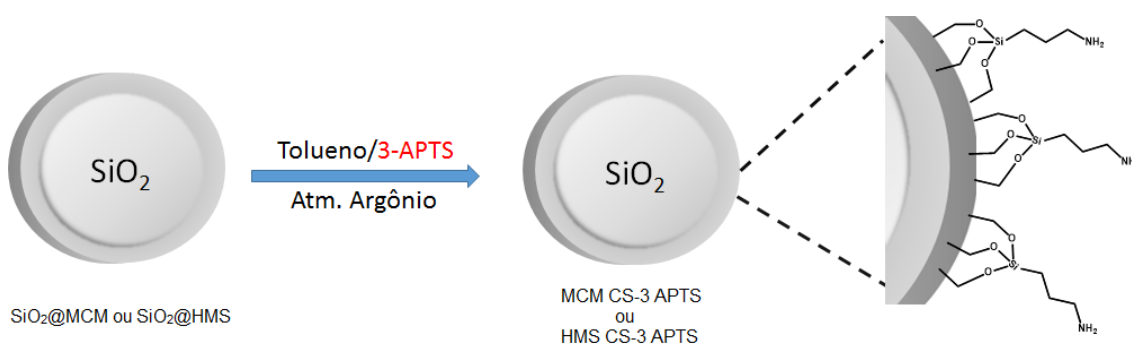


Figura 25: Representação esquemática da funcionalização da sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ com 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS).

Após o término da reação, filtrou-se o sólido que foi colocado na estufa para secagem por 24 horas. Depois de seco, o sólido, ainda no papel filtro, foi lavado com tolueno e com etanol em um extrator soxhlet durante 24 horas com cada solvente.

Terminada a lavagem, o papel filtro contendo o sólido foi colocado em estufa para secar por aproximadamente 5 horas. Após secagem, o material foi raspado e transferido para um recipiente de vidro. Posteriormente o sólido foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do

infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar CHN, e difração de raios X de pó (DRX).

O mesmo procedimento foi realizado para a funcionalização da sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@MCM}$, contudo, utilizou-se 600 mg de sílica.

Após a funcionalização, os sólidos resultantes foram nomeados como HMS CS-3 APTS e MCM CS-3 APTS respectivamente.

1.7 Imobilização das metaloporfirinas Sn5F e Al5F em sílica mesoporosa $\text{SiO}_2\text{@HMS}$

O procedimento utilizado para imobilização das metaloporfirinas Sn5F e Al5F foi baseado em trabalho descrito na literatura [97]. Aproximadamente 0,2 g de sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ 3-APTS foram pesadas e alocadas em estufa a 110 °C por um período de 4 horas para a evaporação de moléculas de água que pudessem estar adsorvidas à superfície do material. Após isso, em um balão de duas bocas de fundo redondo a massa de sílica pesada foi dispersa em 15 mL de uma solução de clorofórmio e etanol (1:2 V/V). Em seguida, adicionou-se à suspensão, uma solução contendo 5 mg da metaloporfirina Sn5F dissolvida em 5 mL de clorofórmio. Manteve-se esse sistema sob refluxo a uma temperatura de 50 °C por um período de 24 horas. Ao término do procedimento o produto foi isolado por centrifugação e a solução do sobrenadante foi alocada em um balão volumétrico de 250 mL para posterior determinação do *loading*.

O mesmo procedimento foi utilizado para a imobilização da metaloporfirina Al5F. Pesou-se aproximadamente 200 mg de sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ 3-APTS que foram suspensas em uma mistura acetona e etanol (1:2 V/V). Após, adicionou-se 5,6 mg da metaloporfirina previamente solubilizada em 5 mL de acetona. Manteve-se o sistema sob refluxo a 50 °C por um período de 24 horas. O produto foi então isolado por centrifugação e o sobrenadante coletado a transferido para um balão volumétrico de 250 mL para posterior determinação do *loading*.

Após o procedimento de imobilização, separadamente os produtos foram submetidos a exaustiva lavagem em extrator soxhlet. As soluções de lavagem foram transferidas ao seu respectivo balão volumétrico para determinação do

loading (carga em quantidade de matéria de catalisador por massa em gramas do sólido obtido).

2 Resultados e discussão

2.1 Caracterização dos sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$, $\text{SiO}_2\text{@HMS}$, $\text{SiO}_2\text{@HMS CS-3 APTS}$ e $\text{SiO}_2\text{@MCM CS-3 APTS}$

2.1.1 Sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$

Os sólidos resultantes da preparação de sílica pelo processo sol-gel hidrolítico (*core*) e posteriormente revestidos com sílica mesoporosa HMS ou MCM no processo denominado *core-shell*, foram analisados pela técnica de difratometria de raios X de pó em região de baixo ângulo (valores de 2θ inferior a 10 graus) visto que picos de difração nesta região são indícios da formação do sistema hierárquico de poros no material sintetizado.

A (Figura 26) apresenta o difratograma de raios X de baixo ângulo, na região entre 1 e 6 graus em valores de 2θ para os sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$.

O pico de difração observado na região de baixo ângulo em ambos os materiais é atribuído a planos com índice de Miller (*hkl*) de (100). Segundo Pinnavaia [58] esse plano de difração é característico de materiais com arranjo hierárquico de poros do tipo hexagonal, e corresponde ao ordenamento estrutural de longo alcance dos poros presentes na superfície do material [58]. Todas as amostras apresentam um único pico de difração com relativo alargamento do pico, indicando assim um baixo grau de ordenamento do sistema de mesoporosos do material [58,98].

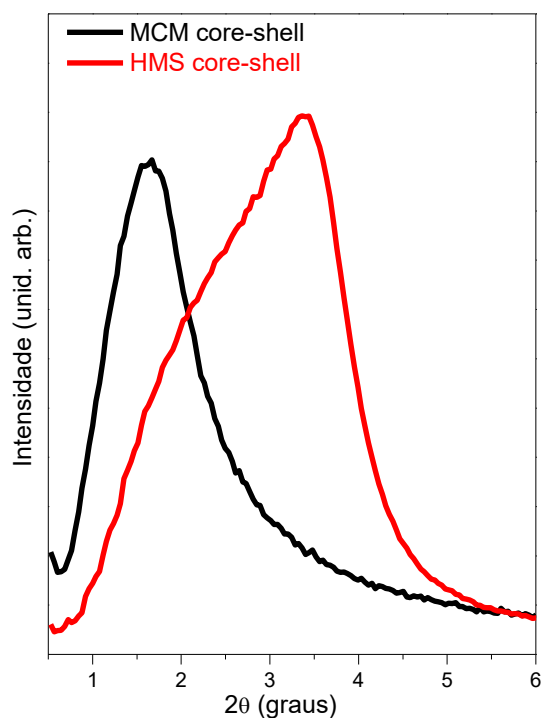


Figura 26: Difratoograma de raios X de baixo ângulo dos sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$.

Por meio da lei de Bragg (Equação 6) e utilizando os dados obtidos a partir dos difratogramas de raios X, foi possível calcular os parâmetros de rede (Figura 27) relacionados à distância interplanar (d_{100}) referente ao principal plano de difração e à célula unitária hexagonal (a_0), correspondente à distância entre planos que passam entre dois poros adjacentes.

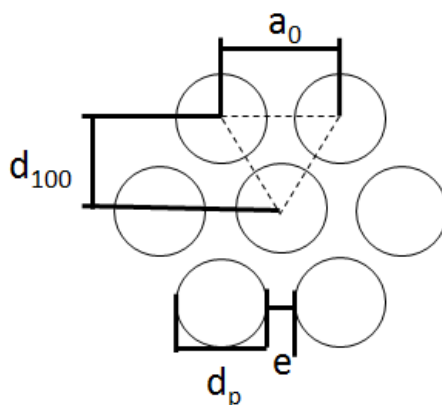


Figura 27: Representação esquemática dos parâmetros de rede esperados para a sílica mesoporosa.

Os parâmetros de rede esquematizados na (Figura 27) e determinados para os materiais SiO₂@HMS e SiO₂@MCM estão apresentados na Tabela 4 (os cálculos foram baseados nas Equações 6 e 7).

Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

Distância interplanar (d_{100}) e de célula unitária hexagonal (a_0):

$$2a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3} \quad (7)$$

Tabela 4: Parâmetros de rede calculados para os materiais SiO₂@HMS e SiO₂@MCM.

Material	$d_{100}/(\text{nm})$	$a_0/(\text{nm})$
SiO ₂ @HMS	3,95	4,56
SiO ₂ @MCM	5,52	6,37

Por meio dos parâmetros de rede é possível obter informação com relação a periodicidade da célula unitária por toda a estrutura porosa do material.

Parâmetros de rede em materiais mesoporosos são altamente dependentes do tamanho da cadeia alquílica do surfactante utilizado. Observa-se um maior espaçamento entre os planos (d_{100}) para o material de sílica SiO₂@MCM. Na síntese da sílica SiO₂@MCM utiliza-se o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) com uma cadeia alquílica ligeiramente maior (16 carbonos) em relação ao surfactante dodecilamina (12 carbonos), utilizada na síntese da sílica SiO₂@HMS.

Essa ligeira diferença no tamanho da cadeia alquílica reflete tanto na distância interplanar, como também na distância entre poros adjacentes, representada pelo parâmetro de célula unitária hexagonal a_0 . A partir da magnitude desses parâmetros é possível inferir que o material SiO₂@MCM

apresenta poros com tamanhos maiores em relação aos poros presentes no material $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ [42,99,100].

A (Figura 28) apresenta o difratograma de raios X dos sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ em região de ângulos entre 5 e 60 graus. Observa-se apenas a presença de um halo na região entre 15 e 30 graus referente ao estruturamento amorfo do material.

A partir dos resultados apresentados na (Figura 26) e (Figura 28) constata-se então que apesar de apresentar picos de difração em regiões de baixo ângulo, resultante da organização hierárquica dos poros (Figura 26), o material não deixa de apresentar características de estrutura amorfa (Figura 28) [101].

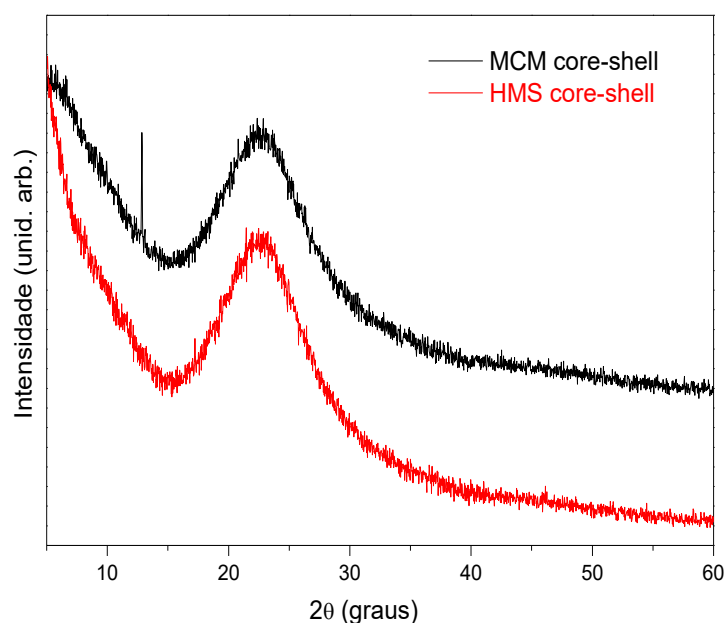


Figura 28: Difratograma de raios X dos sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$.

A análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 29) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 30) do sólido $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ sugere que o material preparado, como era esperado, apresenta uma morfologia uniformemente esférica e essas esferas têm tamanho médio de cerca de 500 nm.

Observando-se cuidadosamente as imagens de MET (Figura 29) é possível inferir que houve a formação de uma superfície rugosa ou porosa

revestindo totalmente a superfície esférica de sílica amorfa, sugerindo a formação do material mesoporoso. Esse tipo de formação, onde uma camada reveste um núcleo previamente preparado é denominado popularmente como core-shell [102,103].

Essas mesmas considerações podem ser feitas quando se faz a análise das imagens de MET e MEV da sílica sintetizada denominada $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ (Figura 31 e Figura 32) respectivamente, onde também é possível observar a morfologia esférica do material, bem como a rugosidade na superfície, sugerindo assim a formação de poros, resultado dos espaços vazios deixado pelas moléculas do surfactante após remoção por lavagem com solvente.

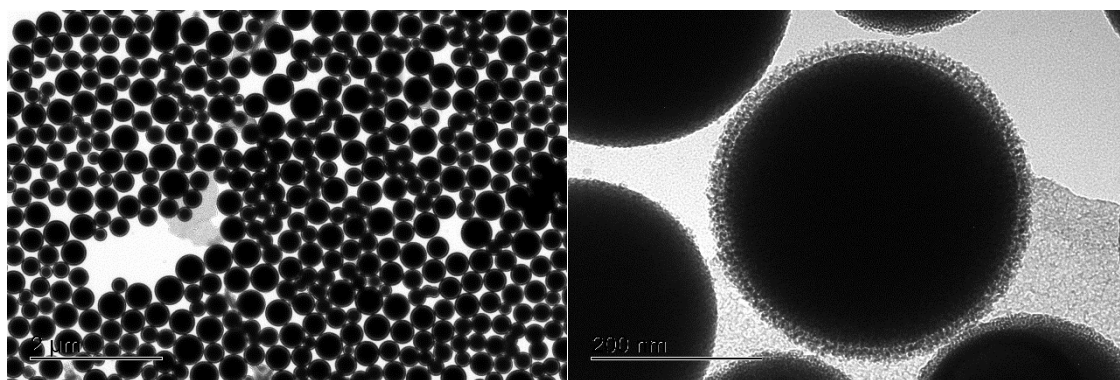


Figura 29: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica $\text{SiO}_2\text{@MCM}$.

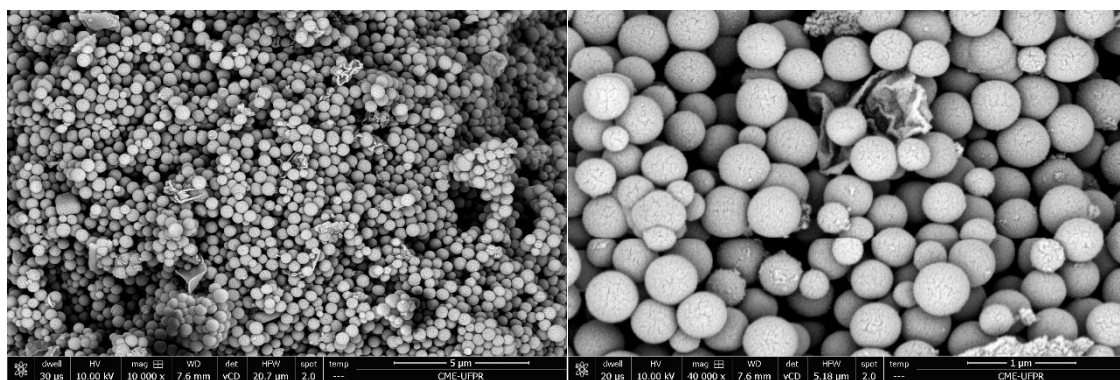


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sílica $\text{SiO}_2\text{@MCM}$.

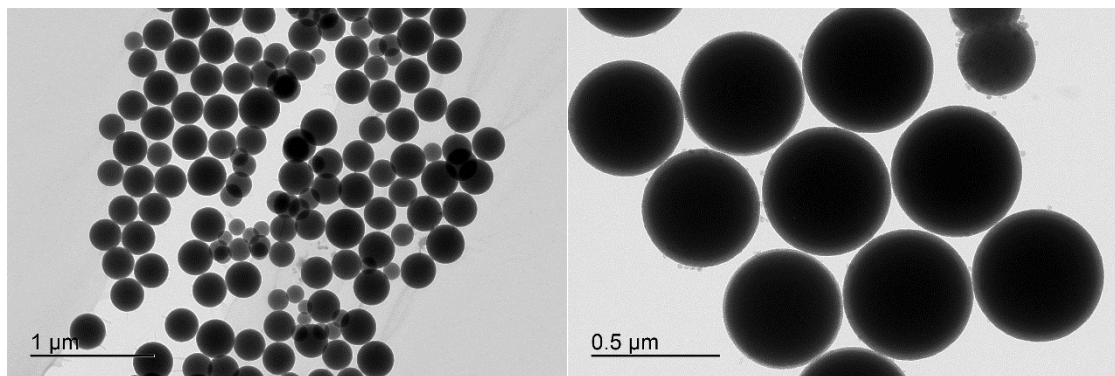


Figura 31: Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS}$.

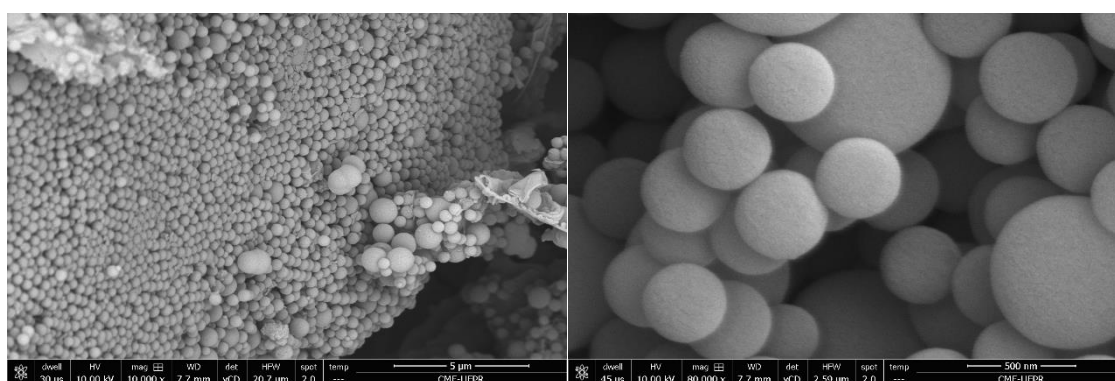


Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS}$.

2.1.2 Sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ e $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ após síntese e funcionalização com 3-aminopropiltietoxissilano (3-APTS)

Atualmente a técnica de funcionalização de sólidos baseados em sílica por meio do ancoramento de grupos organosilanos têm sido utilizada para potencializar e tornar mais versátil o uso desses materiais, facilitando assim sua aplicação nas mais diversas áreas, especialmente na catálise [55,97].

A heterogenização de catalisadores em suportes inorgânicos funcionalizados é uma estratégia promissora, pois combina a eficiência e seletividade apresentada pelo catalisador em meio homogêneo com a estabilidade do catalisador ancorado a um suporte para ser usado em meio heterogêneo de reação. Além disso a heterogenização visa favorecer a remoção e reciclagem do catalisador, permitindo assim o seu reuso [97,104].

A funcionalização de superfícies de sílica com grupos silanos muitas vezes é uma estratégia utilizada quando se deseja interagir espécies catalíticas com esta superfície e, sem a funcionalização essa interação não ocorria ou ocorreria de forma pouca efetiva. A presença do grupo funcionalizante pode criar novos pontos de interação química entre o catalisador e a superfície.

Com essa finalidade, nesse trabalho, parte dos sólidos preparados para a imobilização de catalisadores foram também funcionalizados com 3-APTS, visto ser esse agente silanizante adequado para promover interações efetivas com as espécies catalíticas estudadas.

Na (Figura 33) é apresentado os espectros de infravermelho para o sólido resultante da funcionalização do material $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ a) $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ - com surfactante, b) $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ - sem surfactante e c) $\text{SiO}_2\text{@HMS-3APTS}$.

Analisando comparativamente os espectros da (Figura 33) é possível identificar modos vibracionais padrões de materiais que possuem estrutura baseada em silício e oxigênio, como a sílica. Observa-se a presença de estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) na região de 1090 cm^{-1} , além da banda na região de 800 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do mesmo grupo. Também é possível identificar uma banda em 470 cm^{-1} resultante da deformação axial dos grupos siloxanos (Si-O-Si) e uma banda alargada na região de 3500 cm^{-1} característica de modos vibracionais de estiramento de grupos O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície do material.

Além dessas bandas comuns a todos os espectros apresentados, observa-se em (a) e (b) a presença de uma banda na região de 1630 cm^{-1} atribuída aos estiramentos de grupos silanóis (Si-OH) [105,106].

No espectro (c) da mesma figura, identificam-se ainda bandas características de grupamentos orgânicos (destacada pela linha pontilhada) que estão ligados covalentemente na superfície do material devido ao procedimento de funcionalização a que o sólido foi submetido, na reação com o agente silanizante 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS).

As bandas em 2860 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico C-H da cadeia alifática ligada ao grupamento de amina primária [107]. A presença dessas bandas sugere que o sólido foi funcionalizado com sucesso.

Todas as bandas observadas na (Figura 34) onde estão os espectros dos materiais (a) SiO₂@MCM com surfactante; b) SiO₂@MCM sem surfactante e c) SiO₂@MCM 3-APTS), são semelhantes às bandas da (Figura 33) e, portanto, podem ser atribuídas como sendo resultado dos respectivos modos vibracionais já descritos e atribuídos na (Figura 33).

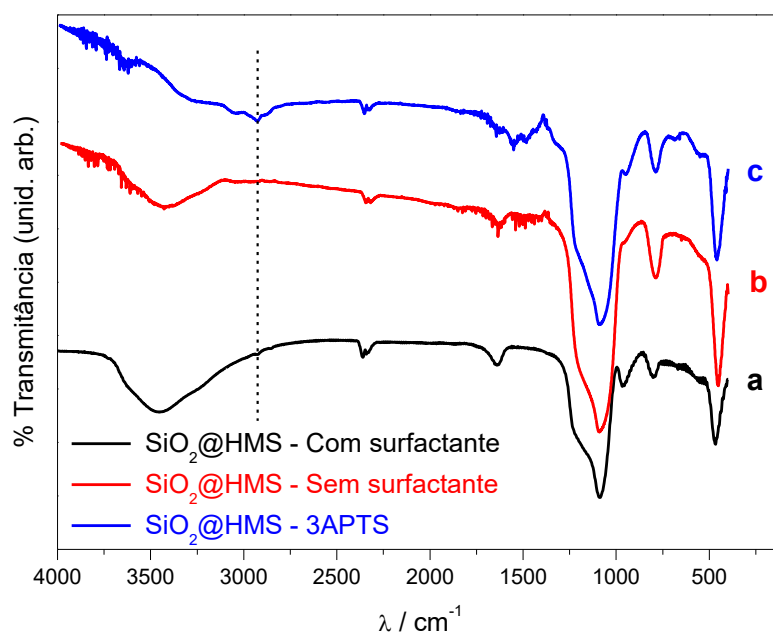


Figura 33: Espectros de infravermelho envolvendo a sílica SiO₂@HMS: (a) SiO₂@HMS - Com surfactante; (b) SiO₂@HMS - Sem surfactante e (c) SiO₂@HMS -3 APTS.

Além dos resultados de infravermelho (FTIR) sugerirem a presença de grupos orgânicos na sílica funcionalizada, o resultado da análise elementar CHN para o mesmo material (Tabela 5) corrobora o sucesso do procedimento de funcionalização.

Tabela 5: Análise elementar CHN da sílica SiO₂@HMS funcionalizada com 3-aminopropiltietoxisilano (3-APTS).

Material	C (%)	H (%)	N (%)
SiO ₂ @HMS -3 APTS experimental	8,875 ± 0,115	2,61 ± 0,01	3,25 ± 0,01

A partir dos dados de análise elementar (Tabela 5) calculou-se a quantidade de moléculas do agente funcionalizante ancoradas na superfície da sílica, baseando-se na porcentagem de carbono mensurada. Os percentuais de carbono confirmam a organofuncionalização da sílica $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ 3-APTS e indicam uma quantidade de 2,4 mmol de grupo aminopropil por grama de material.

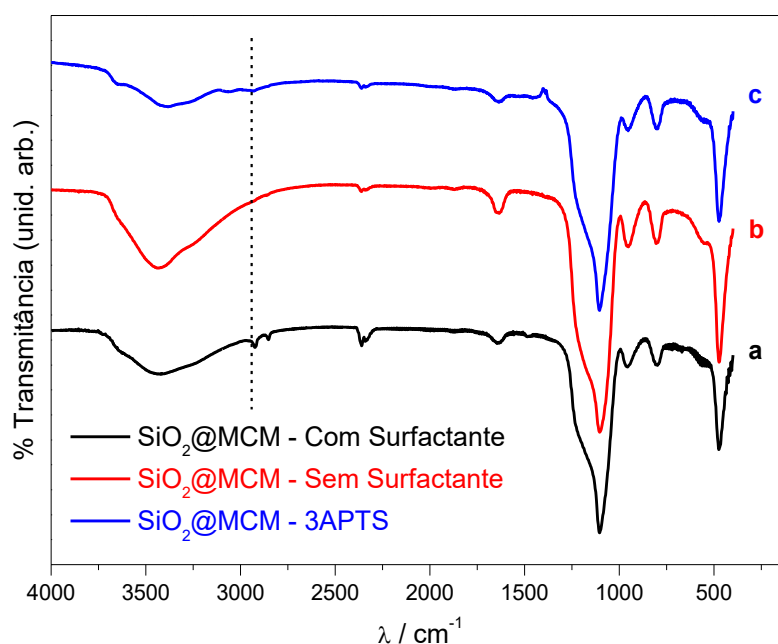


Figura 34: Espectros de infravermelho envolvendo a sílica $\text{SiO}_2\text{@MCM}$: (a) $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ - Com surfactante; (b) $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ - Sem surfactante e (c) $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ -3 APTS.

Tabela 6: Análise elementar CHN da sílica $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS).

Material	C (%)	H (%)	N (%)
$\text{SiO}_2\text{@MCM}$ -3 APTS experimental	4,705 +/- 0,045	1,65 +/- 0,06	Zero

Baseado nos dados de análise elementar (Tabela 6) foi possível calcular a quantidade de moléculas do agente funcionalizante ancoradas na superfície da sílica, baseando-se na porcentagem de carbono determinada. Os percentuais de carbono confirmam a organofuncionalização da sílica $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ 3-APTS e

indicam uma quantidade de 1,3 mmol de grupo aminopropil por grama de material.

2.1.3 Metaloporfirinas Al⁵⁺F e Sn⁵⁺F immobilizadas em sílica SiO₂@HMS CS-3 APTS

Com já enfatizado, visando aumentar a capacidade de imobilização de metalocomplexos nos materiais preparados para esse fim, a funcionalização da superfície do suporte por meio da interação de grupos funcionais foi realizada com o grupamento 3-APTS.

A funcionalização da superfície da sílica com os grupamentos amínicos presentes no silano 3-APTS favorece a ligação covalente entre a metaloporfirina e o nitrogênio do agente silanizante (Figura 35). Grupamentos amínicos são bons nucleófilos, e essa interação ocorre por meio da substituição seletiva do átomo de flúor presente nas posições para dos anéis fenila contidos nas posições meso do anel porfirínico [108].

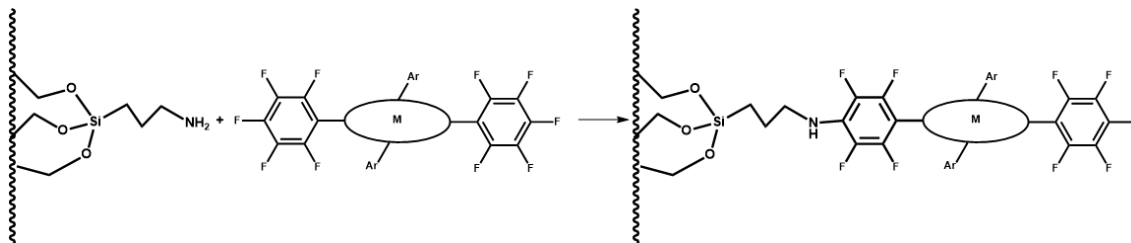


Figura 35: Representação esquemática da imobilização de metalocomplexos porfirínicos em sílica funcionalizada com o silano 3-APTS.

As metaloporfirinas estudadas nesse trabalho foram immobilizadas na sílica funcionalizada SiO₂@HMS CS-3 APTS e os resultados da imobilização estão apresentados na (Tabela 7).

Tabela 7: Cálculos de concentração dos sólidos obtidos por meio da imobilização das metaloporfirinas em sílica SiO₂@HMS -3 APTS.

Sólido (denominação do sólido)	Loading (μmol de catalisador por grama de suporte)	Imobilização (%)
Al5F em SiO ₂ @HMS -3 APTS (Al5F SiO ₂ @HMS)	0,77	14,3
Sn5F em SiO ₂ @HMS -3 APTS (Sn5F SiO ₂ @HMS)	0,63	15,0

Loading: carga em quantidade de matéria de catalisador por massa em gramas do sólido obtido.

Após a funcionalização, por meio dos dados de análise elementar foi possível, como já mencionado, calcular a quantidade de moléculas do agente funcionalizante ancoradas na superfície da sílica, baseando-se na porcentagem de carbono mensurada (2,4 mmol de grupo aminopropil por grama de material).

Levando em consideração a quantidade de grupos aminopropila disponíveis (2,4 mmol), em relação a quantidade de metaloporfirina utilizada no processo de imobilização (em média 4 μ mol) esperava-se quantidades de metaloporfirinas imobilizadas superiores às quantidades obtidas e relatadas na (Tabela 7), uma vez que haviam mais sítios funcionais disponíveis (grupos aminopropila) na sílica do que a quantidade de metaloporfirinas adicionada ao meio.

No entanto, os rendimentos de imobilização obtidos (Tabela 7) sugerem que, apesar de haverem grupos aminopropila em quantidade suficiente para que 100% das metaloporfirinas ficassem ancoradas ao material, isso de fato não ocorreu e apenas cerca de 14 a 15% de toda a quantidade de matéria de metaloporfirina adicionada ficou de fato imobilizada na sílica funcionalizada, resultando em valores de loading de cerca de 0,6-0,7 μ mol de metaloporfirina por grama de suporte.

Contudo, apesar da pequena quantidade de metaloporfirina retida no sólido funcionalizado, existem relatos na literatura em que, por meio da utilização de um procedimento similar ao utilizado nesse trabalho, os autores obtiveram

quantidade significativa de metaloporfirinas ligadas covalentemente em grupamentos aminopropila previamente ancorados sob a superfície de sílica [108]

Benedito *et al.* [97] desenvolveu um trabalho utilizando metaloporfirinas ancoradas em sílica gel para utilização em reações de oxidação do corante orto-dianisidina. Nesse trabalho os autores relataram a imobilização de 9,5 μmol da metaloporfirina $[\text{Fe}(\text{TPFPP})\text{Cl}]$ em sílica gel funcionalizada com 3-APTS por meio da ligação covalente entre o grupos aminopropila previamente ancorados no suporte inorgânico e o carbono da posição para do grupamento fenila do anel porfirínico. O procedimento utilizado pelos autores para a imobilização da metaloporfirinas no suporte inorgânico funcionalizado foi baseado nos trabalhos de Mansuy e colaboradores [109]. Esses autores utilizam 2-metoxietiléter como solvente em um sistema sob atmosfera de argônio a uma temperatura de 140 °C por um período de 3 horas. Esse sistema propiciou a obtenção de catalisadores com *loading* superior ao que obtivemos utilizando uma metodologia distinta, baseada no trabalho de Yang *et al.* [98], que utilizaram metodologia baseada na mistura de solventes (1:2 v/v) clorofórmio/etanol a 50°C por 24 horas.

Apesar do baixo *loading* obtido para os sólidos Al5F em $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ 3-APTS e Sn5F em $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ 3-APTS (Tabela 7), não se espera que este fato possa afetar significativamente o resultado catalítico desses compostos visto que nosso grupo de pesquisa já observou em muitas ocasiões que valores baixos de *loading* não necessariamente pode ser correlacionado com um baixo comportamento catalítico. Ferreira *et al.* [110] reportaram a utilização de catalisadores porfirínicos imobilizados em sílica pelo processo sol gel ácido para utilização em reações de oxidação de diferentes hidrocarbonetos. Nesse trabalho os autores obtiveram um melhor resultado catalítico em termos de rendimento com o catalisador que apresentou menor *loading*, e atribuíram esse resultado às propriedades texturais do sólido, que propiciou uma melhor disponibilidade do catalisador sobre a superfície do sólido.

Após o procedimento de imobilização das metaloporfirinas Al5F e Sn5F na matriz de sílica $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ funcionalizada com 3-APTS, os sólidos foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

Na análise de FTIR (Figura 36), é possível identificar um padrão comum a todos os compostos. Identifica-se a presença das bandas características da sílica SiO_2 @HMS funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano, destacada pela linha pontilhada (essas bandas já foram atribuídas anteriormente, na discussão dos espectros presentes na (Figura 33)).

No entanto, não é possível identificar bandas características dos modos vibracionais que possam ser atribuídos à presença de metaloporfirinas na superfície do material. A ausência de bandas características das metaloporfirinas pode ser atribuída à baixa quantidade de metaloporfirinas imobilizadas na sílica. Esse valor, como já discutido é representado pelo *loading* de complexo (quantidade de matéria) por massa de suporte, determinado para cada sólido (Tabela 7). Além disso, a intensidade das bandas características da sílica podem estar se sobrepondo às bandas da metaloporfirina imobilizada, não sendo possível identificá-las. Esse comportamento é comum, e já foi apresentado em trabalhos anteriores desenvolvidos por nosso grupo [111,112].

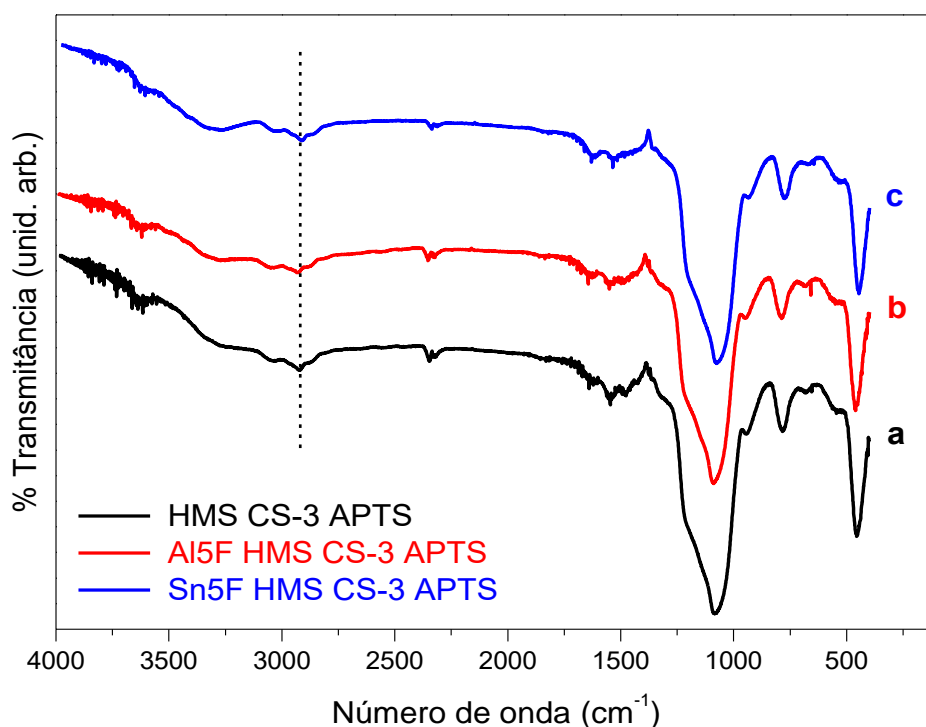


Figura 36: Espectros vibracionais de infravermelho (FTIR) dos sólidos: (a) HMS CS-3 APTS; (b) Al5F HMS CS-3 APTS e (c) Sn5F HMS CS-3 APTS.

Parte 2: síntese e caracterização dos sólidos baseados em sílica amorfa obtidos pelo processo sol-gel ácido (SGA) e contendo metaloporfirinas imobilizadas

1. Parte experimental

O procedimento utilizado para a síntese da sílica amorfa pelo processo sol-gel ácido contendo metaloporfirinas diversas de estanho ou alumínio (Sn2F, Sn5F, Al2F e Al5F), heterogenizadas foi baseado no trabalho de Tanaka e colaboradores, com algumas modificações [111].

O sólido do complexo (10 mg de Sn2F ou 10 mg de Sn5F ou 8 mg Al2F ou 9 mg de Al5F) contido em um erlenmeyer de 100 mL foi solubilizado com 15 mL de THF. Em seguida, adicionou-se 3 mL de TEOS e 1 mL de água destilada contendo cerca de uma gota de HCl (6 mol L^{-1}). A solução foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por 1 hora. Os sólidos obtidos foram denominados de Sn2F-SGA, Sn5F-SGA, Al2F-SGA e Al5F-SGA respectivamente. Todos os sólidos foram mantidos em repouso até total secagem do solvente a uma temperatura de 50 °C durante 15 dias.

Após a evaporação total do solvente observou-se a formação de um sólido vítreo colorido, que foi macerado com pistilo em almofariz até que se transformasse em um pó homogêneo. Os sólidos resultantes de cada metaloporfirina imobilizada foram então lavados em extrator Soxhlet com THF e posteriormente acetona, durante 24 horas com cada solvente. As soluções de lavagem foram monitoradas por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS) até que não foi possível detectar qualquer banda característica de metaloporfirinas, o que sugere que toda a metaloporfirina utilizada foi ancorada no sólido de sílica produzido.

Todos os sólidos preparados foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS), e difração de raios X de pó (DRX).

O mesmo procedimento de síntese foi realizado na ausência de qualquer metaloporfirina visando obter somente o sólido de sílica puro. Este também foi

caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS), e difração de raios X de pó (DRX).

2. Resultados e discussão

Os sólidos de sílica amorfa preparados pelo processo sol-gel ácido, no qual foi adicionado diferentes metaloporfirinas resultaram em compostos intensamente coloridos sugerindo a presença das metaloporfirinas no material (Figura 37).

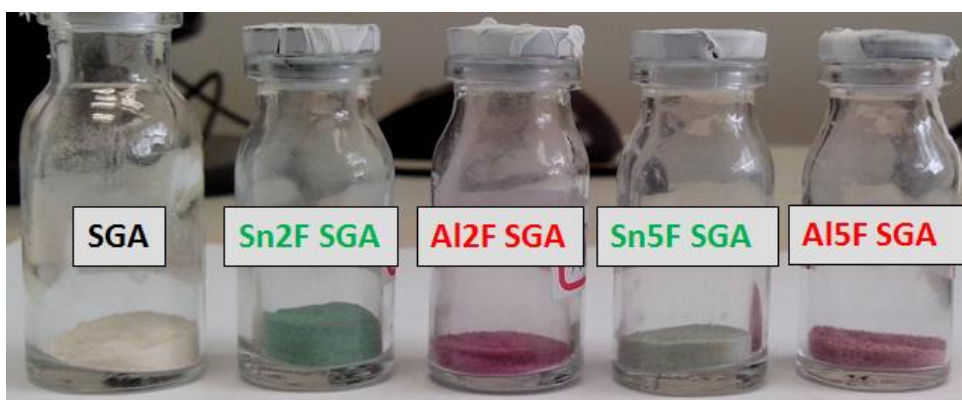


Figura 37: Diferentes sólidos de sílica amorfa obtidos pelo processo sol-gel ácido contendo metaloporfirinas imobilizadas

2.1 Caracterização dos sólidos de sílica amorfa contendo metaloporfirinas

Diferentemente dos materiais de sílica estruturados, como é o caso do sólido de sílica amorfa revestida com sílica mesoporosa HMS ou MCM, o sólido obtido pelo processo sol-gel apenas apresenta a sílica amorfa e, portanto, não é esperada a presença de nenhum pico de difração na região de baixo ângulo. No entanto, quando durante a preparação da sílica se adiciona alguma espécie além daquela que levava a sílica, caso esse material apresente perfil cristalino característico na análise de difração de raios X, muitas vezes se obtém difratogramas onde se observam características dos materiais inseridos. No

entanto, como pode ser observado na (Figura 38) nenhuma característica das metaloporfirinas pode ser observado sendo que apenas o halo na região entre 15 e 30 graus referente a estrutura amorfa da sílica obtida por esse processo, para todos os materiais analisados. Utilizando a estratégia aqui descrita, cem por cento da quantidade empregada de todas as metaloporfirinas utilizadas no processo foram incorporadas nos sólidos de sílica resultantes e denominados de Al₂F SGA, Al₅F SGA, Sn₂F SGA e Sn₅F SGA será mostrada mais adiante.

A sílica gel pura, preparada (sólido SGA, Figura 37) sem a presença de metaloporfirina, não apresenta qualquer cor, diferentemente dos sólidos preparados na presença das metaloporfirinas. O aparecimento de cor nos sólidos preparados na presença dos diferentes complexos, como já comentado, é uma evidencia do sucesso da heterogenização dos complexos nos sólidos de sílica preparados. No entanto não se pode inferir sobre o tipo de interação destes complexos fazem com o sólido de sílica produzido [112].

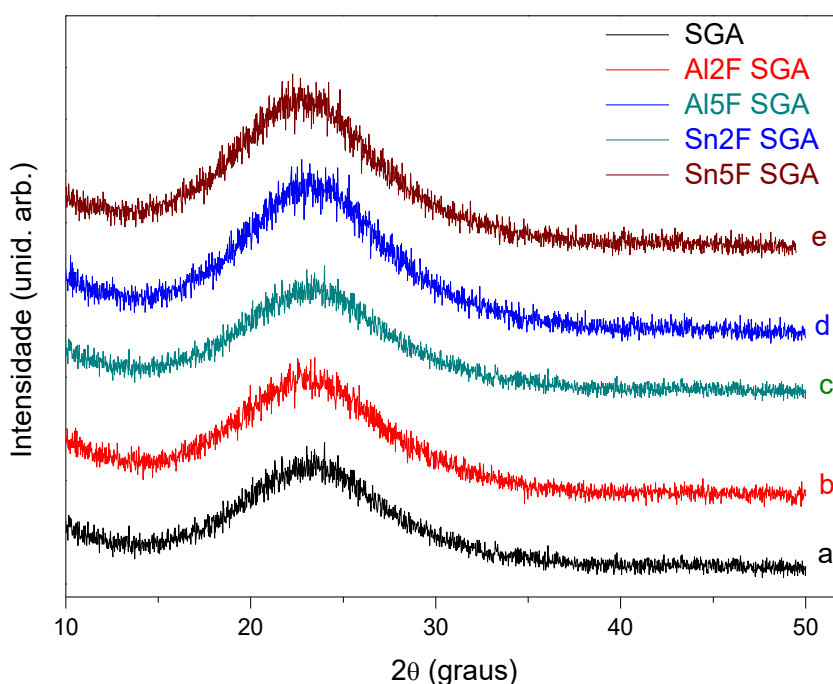


Figura 38: Difratograma de raios X de sólidos de sílica preparado pelo processo sol-gel e contendo (ou não) metaloporfirinas heterogenizadas: (a) SGA; (b) Al₂F SGA (c) Al₅F SGA; (d) Sn₂F SGA e (e) Sn₅F SGA.

A (Figura 39) apresenta os espectros de infravermelho para os sólidos (a) SGA; (b) Al₂F SGA; (c) Al₅F SGA; (d) Sn₂F SGA e (e) Sn₅F SGA.

Todos os espectros apresentam o mesmo padrão. É possível identificar modos vibracionais padrões de materiais que possuem estrutura baseada em silício e oxigênio, como a sílica. Observa-se a presença de estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) na região de 1090 cm^{-1} , além da banda na região de 800 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do mesmo grupo. Também é possível identificar uma banda em 470 cm^{-1} resultante da deformação axial dos grupos siloxanos (Si-O-Si) e uma banda alargada na região de 3500 cm^{-1} característica de modos vibracionais de estiramento de grupos O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície do material.

Contudo, semelhantemente aos sólidos *core-shell* previamente discutidos, não é possível identificar bandas referentes aos modos vibracionais que possam ser atribuídos à presença de metaloporfirinas nos materiais preparados. A ausência de bandas características das metaloporfirinas pode também ser atribuída à baixa quantidade de metaloporfirinas imobilizadas nos sólidos de sílica (sólidos Al2F SGA, Al5F SGA, Sn2F SGA e Sn5F SGA).

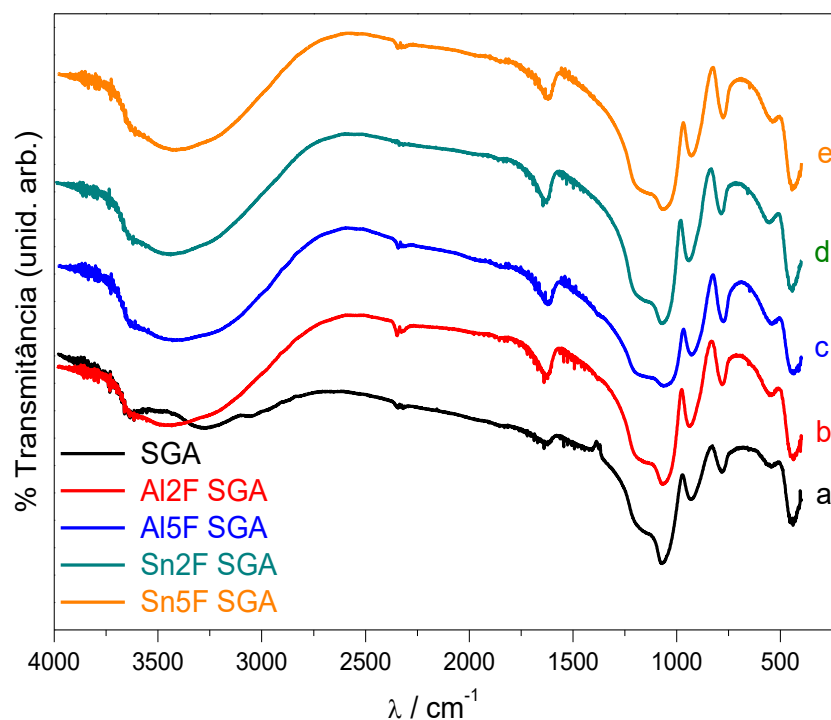


Figura 39: Espectros vibracionais de infravermelho (FTIR) dos sólidos: (a) SGA; (b) Al2F SGA; (c) Al5F SGA; (d) Sn2F SGA e (e) Sn5F SGA.

Os sólidos foram analisados por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS). A (Figura 40) mostra uma comparação entre os espectros eletrônicos das metaloporfirinas em solução e dos sólidos em suspensão de sílica em diclorometano obtidos pelo processo sol-gel ácido contendo as metaloporfirinas heterogenizadas [112,113].

Em todos os espectros registrados dos sólidos em suspensão de diclorometano é possível observar a banda Soret característica de cada metaloporfirina confirmando a heterogenização dos complexos nos sólidos de sílica preparado pelo processo sol-gel.

Analisando o posicionamento das bandas dos complexos em todos os sólidos preparados não se observa alterações significativas quando comparado aos espectros em solução dos mesmos complexos. Esse fato sugere que as metaloporfirinas após o processo de imobilização não sofrem grandes distorções ou perturbações causadas pelo suporte sólido e, portanto, que esses complexos podem estar aderidos a superfície sílica.

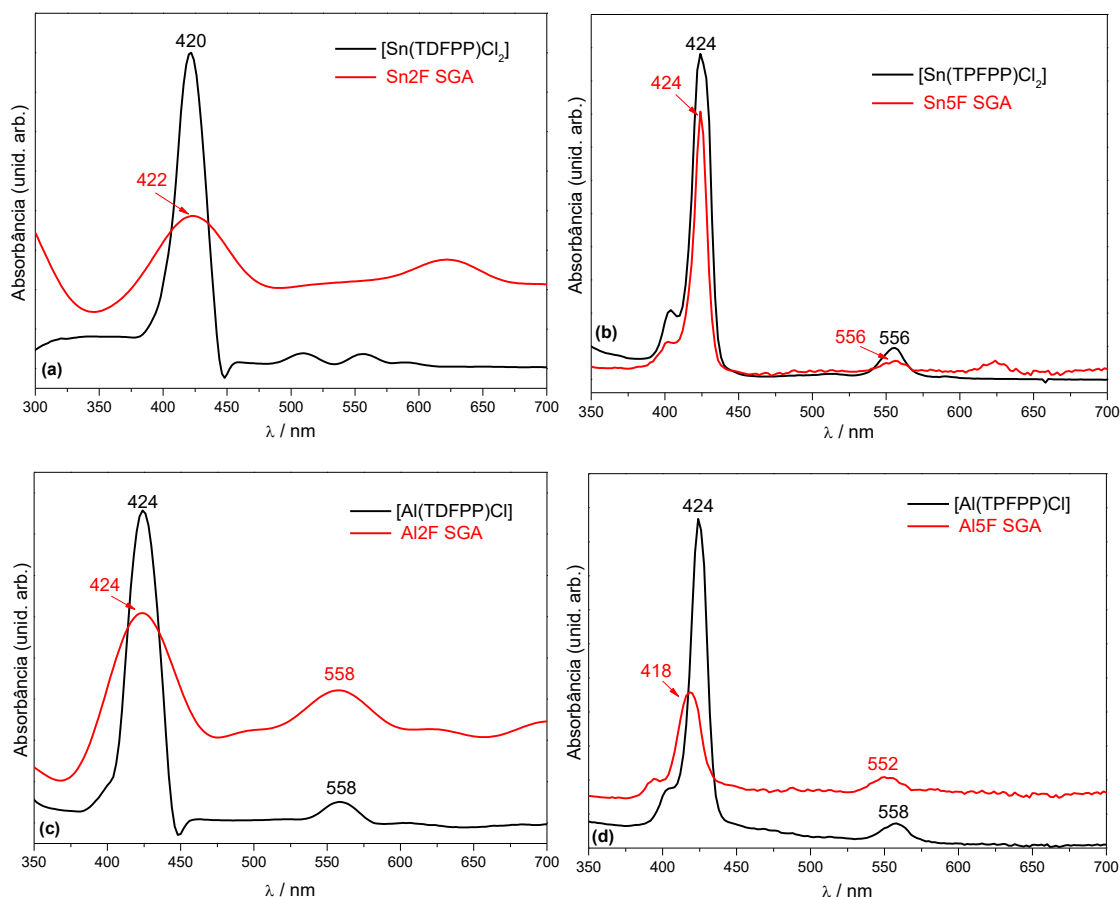


Figura 40: Comparação entre os espectros eletrônicos (UVVIS) dos sólidos de sílica contendo as metaloporfirinas heterogenizadas (espectro registrado em suspensão do sólido em CH_2Cl_2) e da solução das metaloporfirinas em benzonitrila: **(a)** sólido Sn2F SGA e solução de $[\text{Sn}(\text{TDFPP})\text{Cl}_2]$; **(b)** sólido de Sn5F SGA e solução de $[\text{Sn}(\text{TPFPP})\text{Cl}_2]$; **(c)** sólido de Al2F SGA e solução de $[\text{Al}(\text{TDFPP})\text{Cl}]$; **(d)** sólido de Al5F SGA e solução de $[\text{Al}(\text{TPFPP})\text{Cl}]$

A (Tabela 8) mostra também os valores de *loadings* (carga em quantidade de matéria de catalisador por massa em gramas do sólido obtido) determinados para os sólidos resultantes do processo de preparação da sílica na presença das metaloporfirinas. Assim como para os sólidos *core-shell* os valores de *loading* se apresentam na faixa de 10^{-6} mol de metaloporfirina por grama de sólido, valores estes baixos dificultando a identificação destes materiais em seus modos vibracionais nos espectros de FTIR (Figura 39). No entanto, toda a quantidade de matéria de metaloporfirina utilizada no processo foi retida na sílica preparada resultando em 100% de imobilização. Provavelmente, durante a formação da rede de sílica pelo processo sol-gel a metaloporfirina fique aprisionada e retida no suporte sendo impossível remove-la no processo de lavagem posterior.

Tabela 8: Cálculos de concentração dos sólidos obtidos através da imobilização das metaloporfirinas em sílica obtida pelo processo Sol-Gel ácido

Sólido	<i>Loading</i>	
	(mol de catalisador por grama de suporte)	% de Imobilização
Al2F SGA	$1,02 \times 10^{-5}$	100
Al5F SGA	$8,50 \times 10^{-6}$	100
Sn2F SGA	$1,04 \times 10^{-6}$	100
Sn5F SGA	$8,00 \times 10^{-6}$	100

Loading: carga em quantidade de matéria de catalisador por massa em gramas do sólido obtido.

Há relatos na literatura onde já se observou uma alta tendência de imobilização de metaloporfirinas em sólidos obtidos pelo processo sol-gel ácido. No trabalho desenvolvido em nosso grupo [112] obteve-se um catalisador sólido baseado em sílica amorfa obtida pelo processo sol-gel ácido com 100% de metaloporfirina imobilizada. Essa alta porcentagem de imobilização é atribuída ao mecanismo de formação da estrutura do material.

Segundo os autores, durante a formação do sólido pelo processo sol-gel catalisado por ácido há a formação de uma rede polimérica de baixo grau de ramificação, resultando em uma alta porosidade no xerogel formado e fornecendo espaços vazios na rede polimérica. Esses espaços podem servir para o aprisionamento da metaloporfirina entre a rede de sílica. Dessa forma, a metaloporfirina tende a ficar confinada no interior da estrutura do material. Essa tendência que a metaloporfirina tem em se alojar nos espaços vazios também foi observado no trabalho desenvolvido por Ucoski em nosso grupo [113].

Além disso, os pesquisadores sugerem que pode ocorrer interação entre a nuvem π do anel macrocíclico e a superfície hidroxilada da sílica, favorecendo também a imobilização da metaloporfirina na superfície do material.

Capítulo 3: utilização dos sólidos como catalisadores em reações de redução e de esterificação

Parte 1: reações de redução Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)

A utilização de catalisadores de fase heterogênea a base de Sn e Al em reações de redução MPV tem sido feita principalmente pelo uso de materiais modificados com íons metálicos Sn(IV) ou Al(III) enxertados por meio de procedimento de pós-síntese, como no caso de peneiras moleculares mesoporosa [71], ou com o íon metálico no próprio ambiente de síntese do sólido, como no caso da zeólita-beta sintetizada na presença de íons Sn(IV) e Al(III) [74].

Para esses materiais tem-se alcançado altos índices de conversão para o produto desejado (acima de 90% para zeólita-beta contendo íons Sn(IV), por exemplo), sendo que essa destacada atividade catalítica é atribuída a presença de sítios ácidos de Lewis disponíveis nesses sólidos pela presença dos íons metálicos.

A utilização de metaloporfirinas como catalisadores de reação de redução MPV é pouco explorada. O trabalho de Inoue et al. [75] foi o pioneiro na utilização de metaloporfirinas como catalisadores na reação de redução MPV. Em seu trabalho eles descrevem a utilização da metaloporfirina de primeira geração [Al(TPP)Cl] ([5,10,15,20-tetrakis(4-fenil)porfirina]) em reações de redução com 84% de conversão 1-hexanal ao álcool.

Com a utilização de porfirinas de segunda geração, conhecidas por promoverem uma maior estabilidade do anel porfirínico em relação à porfirinas de primeira geração [5,6] espera-se obter resultados diferenciados nas reações de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley*.

Nessa etapa do trabalho foram investigadas preliminarmente apenas as atividades catalíticas das porfirinas de Al(III) e Sn(IV) com o ligante 5F em condições de sistemas catalíticos em meio homogêneo. A porfirina 5F foi escolhida inicialmente por apresentar mais grupos retiradores de densidade eletrônica na estrutura do anel em comparação com a 2F. Futuramente as reações catalíticas empregando as outras duas metaloporfirinas (Al2F e Sn2F)

além dos sólidos resultantes da imobilização das metaloporfirinas nas sílicas preparadas e descritas nesse trabalho também poderão ser investigadas.

1. Parte experimental

As condições utilizadas para as reações de redução, utilizando como substrato 1-hexanal e como doador de hidrogênio álcool isopropílico foram: 1 de aldeído para 4 de álcool, utilizando 5 % m/m de catalisador. Os ensaios catalíticos foram realizados em um frasco de reação de 1,5 mL, onde adicionou-se 5% m/m do catalisador porfirínico (Al5F - 3,8 μ mol - Sn5F - 3,4 μ mol) em relação à massa do reagente limitante 1-hexanal. O frasco de reação contendo o catalisador foi mantido sob atmosfera de argônio por 15 min. Em seguida, adicionou-se 250 μ L (3,2 mmol) de álcool isopropílico, seguido da adição de 100 μ L (0,8 mmol) de 1-hexanal (relação em quantidade de matéria metaloporfirina: aldeído: álcool \approx 1:200:850). O sistema foi mantido sob agitação e ausência de luz por um período de 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, os produtos foram quantificados por meio de cromatografia gasosa, utilizando como padrão interno n-octanol.

2. Resultados e discussão

Embora os compostos utilizados como catalisadores na reação de MPV apresentem sítios ácidos de Lewis, centrado no íon metálico capazes de desempenhar papel catalítico ativo na reação investigada, e do substrato ser facilmente reduzido ao álcool, devido a presença do hidrogênio ácido ligado diretamente ao carbono da carbonila, as reações catalíticas preliminares realizadas com duas das quatro metaloporfirinas de Al(III) e Sn(IV) preparadas nesse trabalho não resultaram em qualquer um dos produtos esperados caso a reação de redução do aldeído ao álcool (1-hexanol, 2-hexanol ou 3-hexanol) ocorresse. Quando em lugar do aldeído foi utilizado cicloexanona como substrato, também não foi possível identificar o produto da reação (cicloexanol).

Inoue et al. [75], utilizando diferentes aldeídos e cetonas, atingiu excelentes valores de conversão desses substratos aos respectivos produtos de reação de redução utilizando diferentes álcoois, em reações catalisadas por porfirinas de Al(III). Os excelentes resultados catalíticos foram atribuídos a natureza oxigenofílica inerente da Al(III)porfirina, mais especificamente da espécie ácido de Lewis centrada no íon alumínio(III) contendo um ligante cloro coordenado axialmente. A presença do anel porfirínico parece ter sido determinante na ação catalítica da alumínio(III)porfirina visto que quando ácidos de Lewis fortes tais como AlCl_3 ou $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ foram utilizados como catalisadores nas mesmas condições não levaram a resultados catalíticos expressivos.

Existem poucos relatos do uso de metaloporfirinas como catalisadores ácidos de Lewis como necessário para as reações de MPV onde espera-se que o caráter ácido de Lewis do metal ligado ao ligante porfirínico seja um agente promotor da ativação do composto carbonílico seja ele o aldeído ou a cetona (Figura 8).

No entanto, Tangestaninejad *et al.* [114] mostrou que mesmo porfirinas de ferro(III) podem atuar como catalisadores ácidos de Lewis se uma porfirina eletrodeficiente for utilizada. Sendo assim, utilizando a porfirina de segunda geração [5,10,15,20-tetrakis(pentafluorfenil)porfirina] obteve excelentes resultados catalíticos (92 a 95%) na conversão de epóxidos a tiiranos (sulfeto de etileno)(Figura 41).

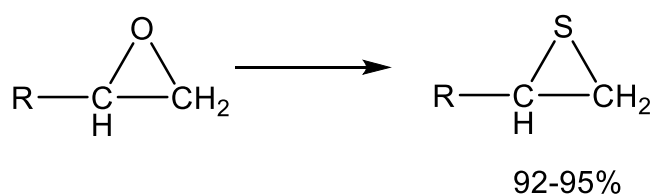


Figura 41: Reação esquemática da conversão catalítica de epóxidos a tiiranos catalisada por $[\text{Fe}(\text{TPFPP})\text{Cl}]$ utilizando NH_4SCN , em refluxo de acetonitrila por 15 a 25 minutos [114].

A presença dos grupos halogênicos no anel porfirínico e seu papel na manutenção do centro metálico eletrodeficiente levando a um catalisador ácido de Lewis foi confirmada quando a mesma reação foi efetuada na presença da ferroporfirina de primeira geração $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$. Utilizando esse catalisador

apenas 7% de conversão foi observada. Portanto os substituintes halogenados presentes no anel fortemente contribuíram para a natureza eletrofílica que o íon metálico passa a apresentar nessa metaloporfirina.

Além desse relato, outros trabalhos são encontrados na literatura empregando metaloporfirinas de estanho(IV) como catalisadores ácidos de Lewis promovendo, por exemplo, reações de abertura de anel de epóxidos (alcoólise, hidrólise e acetólise de epóxidos variados) [19,114,115], o mecanismo dessas reações ainda não está totalmente claro mas uma explicação plausível passa pela ativação do epóxido pelo catalisador mediante a interação do oxigênio com o íon metálico sendo que, quanto maior essa interação devido ao maior caráter ácido de Lewis do metal, mais eficiente e seletiva é a reação.

Os resultados experimentais obtidos nas reações catalíticas preliminares sugerem possivelmente que as condições experimentais adotadas nas reações, escolhida como ponto de partida para a investigação de forma inédita em nosso grupo de uso de metaloporfirinas em reações de MPV [75] podem não ser adequadas aos catalisadores investigados, não sendo condições ideais para favorecer a formação do intermediário ativo da reação [116,117].

Apesar dos produtos esperados oriundos da redução desses substratos (aldeído ou cetona) não terem sido formados, nos cromatogramas resultantes das análises das reações catalíticas foi observado o aparecimento de um pico correspondente a formação de algum produto inesperado para essa reação. Foram feitas tentativas de identificação desse produto por meio da análise de cromatografia gasosa acoplado ao detector de massas. Porém, tais análises não conduziram a resultados confiáveis para a efetiva caracterização e identificação do produto obtido nas investigações catalíticas.

Dessa forma, entende-se que a busca de condições ideais de reação deve ser realizada para que se possa explorar melhor essa classe de metaloporfirinas em reações de redução de MPV.

Parte 2: reações de esterificação

Reações de esterificação em meio homogêneo frequentemente utilizam catalisadores ácidos tais como H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 , entre outros, que muitas

vezes são perigosos e frequentemente altamente corrosivos aos equipamentos metálicos envolvidos, por exemplo, nos processos industriais [118]. Por este e outros motivos (eficiência e seletividade nas reações, impossibilidade de reciclagem e reuso do catalisador, exaustivos e dispendiosos processos de lavagem e purificação dos produtos de reação, etc.), a síntese e aperfeiçoamento de catalisadores menos perigosos e danosos é uma alternativa que vem sendo explorada na academia e na indústria. Uma alternativa que tem se mostrado atraente e promissora é o desenvolvimento de catalisadores ácidos de fase heterogênea [119].

A utilização de ácidos de Lewis em reações de esterificação vem sendo investigada e muitos trabalhos têm relatado com sucesso altas conversões e seletividade para os produtos desejados [78,79,85].

A reação de esterificação, quando catalisada por sítios ácidos de Lewis, é baseada na ativação do composto carbonílico por meio da coordenação do mesmo ao sítio ácido de Lewis disponível [120].

Na (Figura 42) está apresentada uma proposta de mecanismo catalisado por sítios ácidos de Lewis em meio heterogêneo. Inicialmente ocorre a adsorção das moléculas do ácido carboxílico na superfície do sólido por meio de uma interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido e o metal presente na estrutura do catalisador. Essa interação leva a um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, deixando susceptível ao ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool levando a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Na sequência ocorre a eliminação de uma molécula de água do intermediário e o éster alquílico formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do éster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos [121,122].

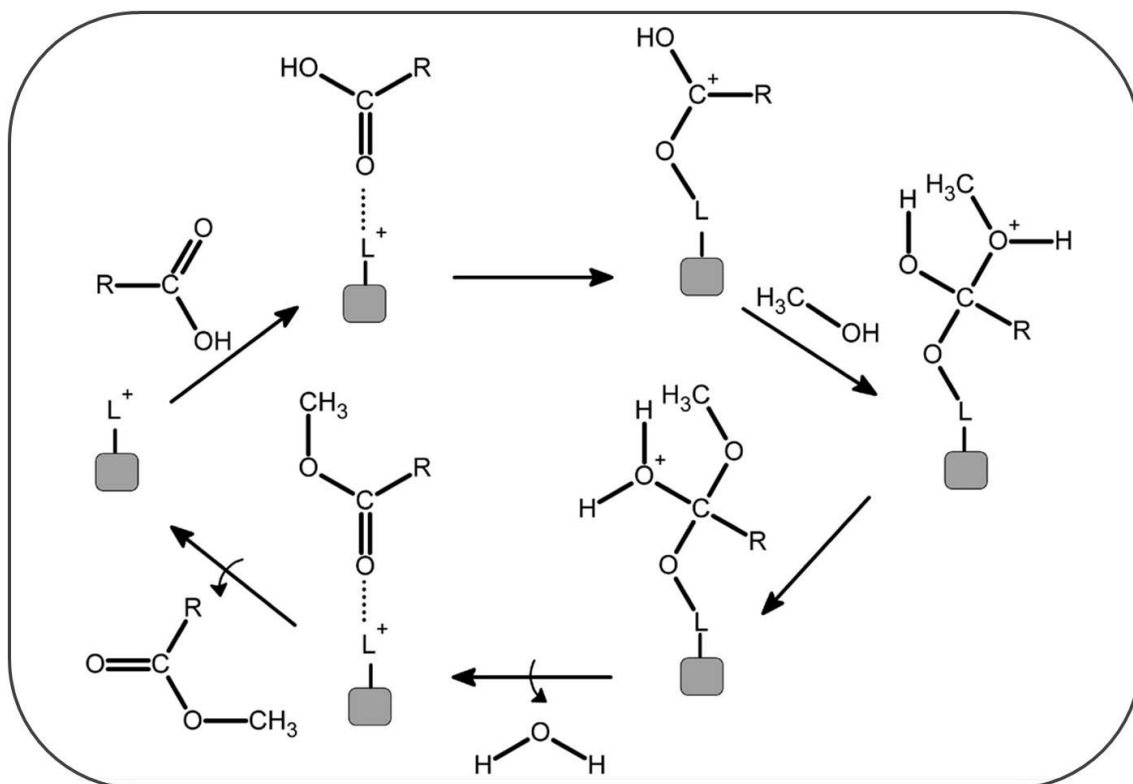


Figura 42: Mecanismo proposto para esterificação em meio heterogêneo catalisada por ácido de Lewis. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” representa a cadeia carbônica do ácido carboxílico [121,122].

A utilização de metaloporfirinas de primeira geração em reações de esterificação está começando a ser explorada. Tangestaninejad et al. [123] relatam a utilização da metaloporfirina $[\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2(\text{TPP})]$ como um eficiente catalisador em reações de esterificação de álcoois e fenóis na presença de anidrido acético com rendimentos de 99% em 5 minutos de reação.

O sucesso apresentado nessa e outras reações nos levou a explorar a potencial atividade catalítica desses catalisadores tanto em fase homogênea quanto em fase heterogênea, nessa classe de reações catalíticas.

O emprego de metaloporfirinas de segunda geração foi escolhido pois, como já mencionado, são espécies mais estabilizadas em relação às metaloporfirinas de primeira geração e também podem levar o centro metálico a um maior caráter ácido de Lewis devido a presença de grupos retiradores eletrônicos, os átomos de flúor [19,114].

A presença dos íons metálicos Sn(IV) e Al(III) no centro do anel tetrapirrólico, caracterizam os sítios ácidos de Lewis dessas moléculas capazes de mediar a reação de esterificação.

As condições utilizadas para as reações de esterificação de ácido acético por um álcool foram baseadas no trabalho de Silva e colaboradores [85].

Nos testes iniciais desse trabalho foram utilizadas as metaloporfirinas de segunda geração, em solução e imobilizadas em sílica obtida pelo processo sol-gel ácido (SGA) e revestidas com sílica mesoporosa e funcionadas para a imobilização de porfirinas neutras ($\text{SiO}_2\text{@HMS}$). Os demais sólidos catalíticos preparados nesse trabalho poderão ser empregados futuramente, mas não serão objeto de discussão nessa etapa do trabalho em nosso grupo.

1. Parte experimental

1.1 Catalisadores em solução (catálise homogênea)

As reações de esterificação de ácido acético utilizando metaloporfirinas em processo catalítico homogêneo foram realizadas utilizando 3% m/m de catalisador (Al_2F 4,8 μmol ; Al_5F 3,8 μmol ; Sn_2F 4,2 μmol ; Sn_5F 3,4 μmol), 130 μL de ácido acético (2,2 mmol) e 1400 μL de n-octanol (8,8 mmol). Nessas condições a relação em quantidade de matéria de catalisador:ácido:álcool ficou em torno de 1:550:2000.

Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se o catalisador seguido da adição de n-octanol e por último o ácido acético. O sistema foi mantido sob agitação magnética, ausência de luz e temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após o período de reação (Figura 43), a solução de reação foi analisada por cromatografia gasosa e a conversão do ácido ao correspondente éster determinada por comparação de áreas dos cromatogramas obtidos. Todas as reações foram realizadas ao menos em duplicata.

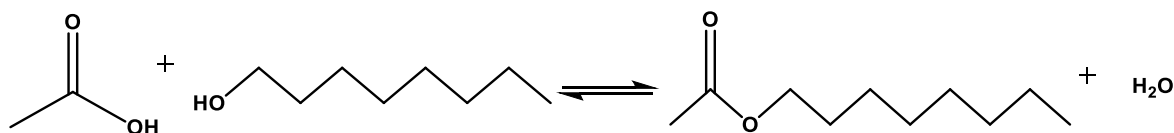


Figura 43: Reação de esterificação do ácido acético pelo n-octanol.

2. Catalisadores imobilizados (catálise heterogênea)

2.1 Catalisadores imobilizados em sólidos SGA

As reações de esterificação utilizando metaloporfirinas imobilizadas em SGA como catalisadores em processo catalíticos heterogêneos foram realizados utilizando duas proporções distintas de catalisador:

- a)** 10 % m/m (massa de sólido catalítico/massa de ácido) - Al₂F SGA 12,4 mg (0,12 µmol de catalisador); Al₅F SGA 12,4 mg (0,10 µmol); Sn₂F SGA 12,4 mg (0,01 µmol) e Sn₅F SGA 12,4 mg (0,09 µmol); 130 µL de ácido acético (2,2 mmol) e 1400 µL de n-octanol (8,8 mmol).
- b)** 50 % m/m (massa de sólido catalítico/massa de ácido) - Al₂F SGA 62 mg (0,63 µmol de catalisador); Al₅F SGA 62 mg (0,52 µmol); Sn₂F SGA 62 mg (0,064 µmol); Sn₅F SGA 62 mg (0,49 µmol); 130 µL de ácido acético (2,2 mmol) e 1400 µL de n-octanol (8,8 mmol).

Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se primeiramente a quantidade de catalisador seguido da adição do volume de n-octanol e por último adicionou-se o volume de ácido acético. O sistema foi mantido sob agitação magnética, ausência de luz e temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após o período de reação (2), a solução de reação foi analisada por cromatografia gasosa e a conversão do ácido ao correspondente éster determinada por comparação de áreas dos cromatogramas obtidos. Todas as reações foram realizadas em ao menos duplicata.

2.2 Catalisadores imobilizados no sólido SiO₂@HMS

As reações de esterificação utilizando metaloporfirinas imobilizadas em SiO₂@HMS como catalisadores em processo catalíticos heterogêneos foram realizados utilizando duas proporções distintas de catalisador da mesma forma como utilizado para os catalisadores imobilizados em SGA:

- a)** 10 % m/m (massa de sólido catalítico/massa de ácido) - Al⁵F SiO₂@HMS 12,4 mg ($9,5 \times 10^{-9}$ mol) e Sn⁵F SiO₂@HMS 12,4 mg ($7,8 \times 10^{-9}$ mol); 130 µL de ácido acético (2,2 mmol) e 1400 µL de n-octanol (8,8 mmol).
- b)** 50 % m/m (massa de sólido catalítico/massa de ácido) - Al⁵F SiO₂@HMS 62 mg (0,04 µmol) e Sn⁵F SiO₂@HMS 62 mg (0,03 µmol); 130 µL de ácido acético (2,2 mmol) e 1400 µL de n-octanol (8,8 mmol).

Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se primeiramente a quantidade de catalisador seguido da adição do volume de n-octanol e, por último adicionou-se o volume de ácido acético. O sistema foi mantido sob agitação magnética, ausência de luz e temperatura ambiente por um período de 24 horas. Após o período de reação (Figura 42), a solução de reação foi analisada por cromatografia gasosa e a conversão do ácido ao correspondente éster determinada por comparação de áreas dos cromatogramas obtidos. Todas as reações foram realizadas ao menos em duplicata.

3. Resultados e discussão

3.1 Catalisadores em solução (catálise homogênea)

Os resultados de porcentagem de conversão obtidos nas reações de esterificação do ácido acético ao éster, catalisadas pelos complexos porfirínicos de estanho (IV) e alumínio (III), em processo homogêneos, estão apresentados na (Tabela 9).

Tabela 9: Reação de esterificação utilizando metaloporfirinas em catálise em meio homogêneo.

Catalisador	relação em quantidade de	
	materia	Rendimento (%)
	catalisador:ácido:álcool	
Controle*	-	8
Sn2F	1:530:2100	10
Sn5F	1:650:2600	15
Al2F	1:460:1840	7
Al5F	1:580:2300	8

*Reação realizada na ausência de catalisador.

Os resultados catalíticos de conversão do ácido ao éster, em meio homogêneo, empregando as quatro metaloporfirinas utilizadas nesse trabalho, mostraram-se semelhantes ou ligeiramente superiores a reação controle, onde não se empregou qualquer catalisador. Tais resultados sugerem que as metaloporfirinas em solução podem não ser ativas nessa reação catalítica ou, novamente, assim como observado para as reações de MPV, as condições experimentais adotadas podem não ser ainda as ideais necessárias ao pleno desenvolvimento da ação catalítica de cada complexo.

Contudo, observa-se um rendimento ligeiramente superior para a metaloporfirina Sn5F (15%) em relação as demais metaloporfirinas. O mesmo não se observou para o composto Al5F (8%). Esses dois resultados sugerem um efeito diferenciado do metal (Sn versus Al).

Além disso, parece haver uma diferenciação de comportamento quando se analisa para o mesmo metal dois diferentes ligantes porfirínicos, visto que Sn2F apresentou rendimento de conversão inferior (10%) a Sn5F.

O maior rendimento obtido para a porfirina Sn5F sugere que esse composto pode apresentar maior capacidade de ativação do composto carbonílico quando interage com o sítio metálico presente no anel, dando indícios da contribuição da estrutura do anel macrocíclo na ativação do catalisador [75]. No composto (Sn5F), nas posições meso porfirínica há grupos fenilas com maior número de átomos de flúor nas posições orto, meta e para do anel. A presença

desses átomos nessas posições pode contribuir para uma maior deslocalização de densidade eletrônica por toda a estrutura da metaloporfirina, favorecendo a ativação do catalisador quando da aproximação do substrato, por meio do efeito retirador de densidade eletrônica do centro metálico tornando o composto um ácido de Lewis de caráter mais pronunciado [114,115,123,124]. Dessa forma, o catalisador torna-se mais susceptível e apto para realizar o ciclo de reação em sua plenitude, por meio da interação da carbonila do ácido acético com o íon metálico.

Esse efeito de deslocalização de densidade eletrônica do macrociclo pela presença de grupos retiradores de densidade eletrônica, auxiliando no aumento da estabilidade da espécie catalítica foi descrito por Dolphin et al. [5], que avaliou diferentes classes de metaloporfirinas em reações de oxidação de hidrocarbonetos em meio homogêneo. Nesse trabalho, os autores sugerem que a presença de grupos eletronegativos nas posições meso do anel porfirínico causam um efeito no aumento da eletrofilicidade do sítio catalítico metálico, tornando-o mais reativo no meio de reação e levando a rendimentos catalíticos mais expressivos. Semelhantemente, esse efeito pode tornar o centro metálico mais ativo na catálise de esterificação pois a presença de um anel mais eletrodeficiente (5F em relação a 2F) pode contribuir para o caráter oxofílico do metal, característica essa desejada em catalisadores de reação de esterificação (Figura 42).

Um outro aspecto importante que pode contribuir para o rendimento em reações em meio homogêneo quando se utiliza metaloporfirinas é a solubilidade do catalisador no meio de reação. Muitas vezes, a parcial solubilidade do catalisador no sistema catalítico homogêneo pode levar ao baixo desempenho catalítico. Nos sistemas catalíticos aqui estudados observou-se que as metaloporfirinas apresentaram apenas parcial solubilidade no meio de reação mesmo após 24 horas de agitação magnética intensa (1100 rpm) do meio de reação. Esse aspecto não pode ser negligenciado uma vez que sob essa condição a reação procede com os reagentes e o catalisador em fases quase que distintas e, dessa forma, a difusão dos reagentes até o sítio ativo do catalisador pode ficar prejudicada, contribuindo, portanto, para uma menor quantidade de substrato que chega até o catalisador, proporcionando assim um baixo rendimento de conversão. A baixa solubilidade do catalisador no meio de

reação pode ser parcialmente contornada utilizando-se relações em quantidade de matéria catalisador/ácido/álcool como foi utilizada nessas reações (Tabela 9, coluna 2). No entanto, ao se utilizar elevadas relações de ácido e álcool também se trabalha em condições muito diluídas de meio reacional. Sendo assim não se pode descartar esse efeito da alta diluição do catalisador contribuindo para a diminuição do rendimento catalítico das espécies aqui estudadas.

3.2 Catalisadores imobilizados (catálise heterogênea)

3.2.1 Catalisadores imobilizados em sólidos SGA

Os resultados de porcentagem de conversão obtidos nas reações de esterificação do ácido acético ao éster, catalisadas pelos complexos porfirínicos de estanho (IV) e alumínio (III), imobilizados em sílica gel preparada pelo processo sol-gel ácido (SGA) (Al₂F SGA, Sn₂F SGA, Al₅F SGA e Sn₅F SGA) em processos catalíticos heterogêneos, estão apresentados nas Tabelas 10, onde empregou-se 10% de catalisador (m/m catalisador/ácido) e Tabela 11, onde empregou-se 50% de catalisador (m/m catalisador/ácido).

Tabela 10: Reação de esterificação utilizando como catalisador os sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em SGA (10% m/m).

Catalisador (10% m/m)	relação em quantidade de	Rendimento (%)
	matéria catalisador:ácido:álcool	
Controle*	-	8
SGA	-	27
Al₂F SGA	1:18000:73000	10
Sn₂F SGA	1:220000:880000	12
Al₅F SGA	1:22000:88000	9
Sn₅F SGA	1:24500:98000	48

*Reação controle: realizada na ausência de catalisador.

Tabela 11: Reação de esterificação utilizando como catalisador os sólidos resultantes da imobilização de metaloporfirinas em SGA (50% m/m).

Catalisador (50% m/m)	relação em quantidade de	
	matéria	Rendimento (%)
	catalisador:ácido:álcool	
Controle*	-	8
SGA	-	57
Al2F SGA	1:3500:14000	14
Sn2F SGA	1:34400:137500	19
Al5F SGA	1:4200:17000	13
Sn5F SGA	1:5000:18000	73

*Reação realizada na ausência de catalisador.

Devido aos baixos valores de *loading* (carga em quantidade de matéria de catalisador por massa em gramas do sólido obtido) para os sólidos preparados nesse trabalho (Tabela 7 e 8), foi necessário empregar grande massa de sólido catalítico para que se tivesse uma quantidade de espécie catalítica no meio de reação. Sendo assim as relações de 10% m/m e 50% m/m foram escolhidas como condições iniciais de trabalho. Essas escolhas se basearam em condição já adotadas no grupo na investigação de catalisadores para reação de esterificação [80,81]. No entanto, deve ser enfatizado que nessas condições a investigação de catalisadores baseados em metaloporfirinas para reações de esterificação é um estudo inédito no grupo de pesquisa e por esse motivo as condições adotadas ainda são preliminares.

Empregando-se as quantidades de catalisador de 10% e 50% de massa de sólido contendo a espécie catalítica em relação a massa de ácido empregada, pode-se observar nas Tabelas 10 e 11 que as relações em quantidade de matéria de espécie catalítica presente na sílica/ácido/álcool são muito elevadas, muito mais do que as relações observadas na Tabela 9, em condições homogêneas.

Pode-se observar nas Tabelas 10 e 11 que a maioria dos resultados de conversão do ácido ao éster, nas reações empregando qualquer um dos catalisadores sólidos preparados foram inferiores ao resultado apresentado na

reação controle empregando a sílica (SGA) (sem conter metaloporfirina imobilizada) como catalisador, que apresenta 27% e 57% de rendimento de conversão nas condições 10% e 50% de massas de sólido/ácido respectivamente. A sílica gel apresenta certo caráter ácido de Lewis e de Brønsted que podem justificar os rendimentos de conversão observados [80].

A alta diluição da espécie catalítica no meio de reação pode ser um fator que explique tal resultado baixo de conversão. Além disso, para os sólidos Al₂F SGA, Sn₂F SGA e Al₅F SGA, de fato, a presença das metaloporfirinas no sólido SGA parece inibir a pouca atividade que este sólido de sílica apresenta quando utilizado puro.

Apesar dos baixos rendimentos de conversão observados para a maioria dos sólidos investigados, a atividade catalítica apresentada pelo sólido Sn₅F SGA, mesmo em condições onde a proporção entre catalisador/ácido/álcool parece ser desfavorável a reação, é surpreendente. Observa-se que a atividade catalítica da metaloporfirina de estanho nesse sólido nas condições 10% m/m de sólido catalítico (Tabela 10), foi de 48% de conversão do ácido ao éster, aproximadamente 20% superior em relação ao desempenho catalítico na reação controle do sólido SGA (27%) na ausência de metaloporfirina. O mesmo também foi observado na reação empregando 50% m/m de sólido catalítico (Tabela 11) onde a conversão foi de 73% de éster, valor aproximadamente 15% superior em relação ao sólido SGA (57%) na ausência de metaloporfirina.

Esse fato corrobora os resultados já discutidos em meio homogêneo e novamente evidencia a influência da estrutura do anel porfirínico e do íon metálico na atividade catalítica do sólido metaloporfirina/suporte. Embora não tenha sido realizada nenhuma medida experimental de determinação comparativa de sítios ácidos de Lewis, entre os sólidos catalíticos investigados nesse trabalho, os resultados experimentais sugerem que a metaloporfirina Sn₅F imobilizada em sílica gel SGA parece agregar as condições mais favoráveis (se comparado aos outros compostos investigados) de acidez de Lewis adequada ao processo catalítico de esterificação.

Devido aos resultados promissores apresentados por esse catalisador (Sn₅F SGA), para as reações de esterificação, esforços devem ser investidos futuramente, no sentido de encontrar condições ótimas e ideais para a investigação da atividade catalítica; visto que o emprego desse sólido pode

agregar ainda a vantagem da recuperação e reciclagem do catalisador, aspecto esse que não foi investigado nesse trabalho.

3.2.2 Catalisadores imobilizados no sólido $\text{SiO}_2\text{@HMS}$

Os resultados de porcentagem de conversão obtidos nas reações de esterificação do ácido acético ao éster, catalisadas pelos complexos porfirínicos de estanho (IV) e alumínio (III), imobilizados no sólido suporte $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ (Tabela 7) ($\text{SiO}_2\text{@HMS}$ (controle), $\text{Al5F SiO}_2\text{@HMS}$ e $\text{Sn5F SiO}_2\text{@HMS}$) em processos catalíticos heterogêneos, estão apresentados nas Tabelas 12, onde empregou-se 10% de catalisador (m/m catalisador//ácido) e Tabela 13, onde empregou-se 50% de catalisador (m/m catalisador//ácido).

Para esses estudos foram escolhidos apenas duas metaloporfirinas com mesmo ligante diferindo-se apenas no íon metálico. Nessa etapa do trabalho não foram investigadas as atividades do ligante 2F.

Todos os resultados obtidos preliminarmente empregados os catalisadores Al5F e Sn5F resultantes da imobilização em sólido de sílica mesoporosa funcionalizada com o grupo 3-APTS mostram um rendimento praticamente idêntico ao resultado da reação controle onde se empregou o sólido de sílica sem a presença de metaloporfirina (~7 a 8%).

Tabela 12: Reação de esterificação utilizando os sólidos $\text{SiO}_2\text{@HMS}$ (10% m/m) como catalisadores em processos heterogêneos

relação em quantidade de		
Catalisador (10% <i>m</i>)	matéria	Rendimento (%)
	catalisador:ácido:álcool	
Controle*	-	8
$\text{SiO}_2\text{@HMS}$	-	8
$\text{Al5F SiO}_2\text{@HMS}$	1:230000:930000	7
$\text{Sn5F SiO}_2\text{@HMS}$	1:280000:1100000	7

*Reação realizada na ausência de catalisador.

Tabela 13: Reação de esterificação utilizando os sólidos SiO₂@HMS (50% m/m) como catalisadores em processos heterogêneos.

Catalisador (50% <i>m</i>)	relação em quantidade de		Rendimento (%)
	matéria	catalisador:ácido:álcool	
Controle*	-		8
SiO ₂ @HMS	-		7
Al5F SiO ₂ @HMS	1:55000	220000	7
Sn5F SiO ₂ @HMS	1:74000	300000	7

*Reação realizada na ausência de catalisador.

Apesar do sólido suporte do catalisador apresentar propriedades texturais mais interessantes no auxílio da catálise (como por exemplo, poros e área superficial elevada) em relação ao sólido SGA, essas propriedades parecem que contribuíram negativamente para o resultado catalítico do material obtido.

Esses resultados sugerem que provavelmente as metaloporfirinas possam estar total ou parcialmente imobilizadas no sistema de poros do material, em local de acesso restrito aos reagentes. Além disso, a quantidade de espécies catalíticas imobilizadas no suporte (valor relacionado ao *loading*) é muito pequena em relação aos outros reagentes da reação, conforme pode ser visto nas Tabelas 12 e 13. A soma desses fatores deve contribuir para que a reação não se processe de forma satisfatória visto que a metaloporfirina Sn5F apresentou resultado catalítico quando imobilizado em SGA.

Os testes preliminares do emprego das metaloporfirinas de estanho e manganês imobilizadas em sílica gel (SGA) e sílica mesoporosa funcionalizada (sólido SiO₂@HMS), embora a princípio se mostraram insatisfatórios do ponto de vista de rendimentos de conversão, foram importantes para apontar a influência da escolha do íon metálico, do ligante porfirínico e do suporte para a imobilização de catalisadores para reações de esterificação. Tais resultados e sua análise com certeza direcionarão a idealização de estudos futuros desses sistemas catalíticos em nosso grupo de pesquisa.

4. Conclusões

Nesse trabalho foi descrito o preparo, a purificação e a caracterização de porfirinas meso substituídas de segunda geração, [5,10,15,20-tetrakis(difluorfenilporfirina)] e [5,10,15,20-tetrakis(pentafluorfenilporfirina)]. Essas sínteses foram realizadas seguindo a metodologia já estabelecida na literatura e desenvolvido por Lindsey *et al.*, e amplamente utilizada em nosso grupo em trabalhos anteriores utilizando essa família de ligantes. Os compostos foram caracterizados por diversas técnicas que comprovaram a sua obtenção e purificação.

Essas porfirinas foram metaladas de forma inédita no grupo com os íons Sn(IV) e de Al(III). Foram efetuadas diferentes tentativas de se obter os complexos de porfirinas com esses metais até que se chegou as condições ideais de reação empregando a metodologia proposta por Kobayashi para a obtenção de metaloporfirinas. Após purificadas as metaloporfirinas foram caracterizadas por diversas técnicas que sugerem o sucesso do procedimento utilizado, fato esse, que enfatizamos, pela primeira vez realizado em nosso grupo.

Foram preparados e caracterizados sólidos para a imobilização dos catalisadores metaloporfirínicos. Os sólidos preparados foram baseados em sílica mesoporosa pela, adotando a estratégia core-shell de obtenção de materiais (os sólidos denominados SiO₂@HMS e SiO₂@MCM), que consiste de sílica amorfa revestida pelas sílicas mesoporosas HMS ou MCM.

Os sólidos obtidos pela técnica *core-shell* SiO₂@HMS e SiO₂@MCM apresentaram propriedades texturais características de sólidos mesoporosos, sugerindo assim a presença de mesoporosidade sob a superfície do material.

Esses sólidos foram funcionalizados com agente silanizante 3-aminopropiltrietoxisilano, pois a funcionalização pode auxiliar a imobilização dos catalisadores aos suportes. Após a funcionalização, as metaloporfirinas neutras Al^{5F} e Sn^{5F} foram ancoradas nesses suportes por meio de ligação covalente entre o grupo aminopropil e os grupamentos fenilas da metaloporfirina. Contudo, obteve-se baixa concentração de metaloporfirinas nesses sólidos (baixos valores de *loading*).

Devido a pouca quantidade dos materiais resultantes da imobilização de metaloporfirinas nos sólidos $\text{SiO}_2\text{@MCM}$ funcionalizados, esses não foram investigados como catalisadores nesse trabalho.

As metaloporfirinas Al_2F , Sn_2F , Al_5F e Sn_5F foram imobilizadas em sílica obtida pelo processo sol-gel ácido (SGA), utilizando a estratégia de adição dos complexos durante a condensação da sílica (estratégia *in situ*). Esses sólidos apresentaram cor característica das correspondentes metaloporfirinas, sugerindo a presença das metaloporfirinas parte integrante da rede polimérica do material. Para esses sólidos obteve-se 100% de imobilização das metaloporfirinas, embora os valores de *loading* também tenham sido baixos. A caracterização dos materiais por diversas técnicas sugerem a presença das metaloporfirinas nos sólidos SGA obtidos.

Nesse trabalho, de forma preliminar ainda, as metaloporfirinas preparadas Al_5F e Sn_5F foram empregadas em reações de redução *Meerwein-Ponndorf-Verley* (MPV) empregando 1-hexanal e isopropanol, em processo catalítico homogêneo, com o objetivo inicial de avaliar a atividade catalítica dessa classe de catalisadores nesse tipo de reação. Contudo, nas condições empregadas nas reações preliminares, não se observou atividade catalítica plena dessas metaloporfirinas, sugerindo que condições experimentais ideais ainda precisam ser atingidas.

As metaloporfirinas preparadas bem como os sólidos resultantes da sua imobilização em suportes baseados em sílica (com exceção do sólido $\text{SiO}_2\text{@MCM}$) foram empregadas como catalisadores em reações de esterificação de ácido acético e n-octanol, no intuito de avaliar a atividade catalítica desses catalisadores para essa classe de reação, visto que esses materiais apresentam caráter de ácido de Lewis, caráter esse essencial ao desempenho catalítico para essa classe de reações.

Observou-se tanto em processos catalíticos homogêneos quanto heterogêneos baixo rendimento de conversão do ácido ao éster foram obtidos, nas condições experimentais analisadas preliminarmente, visto que o emprego desses compostos como catalisadores dessa classe de reações foi iniciado com este trabalho no grupo. Esses resultados mostram a necessidade de se buscar condições ideais de investigação da atividade catalítica desses materiais para essa classe de reações.

No entanto, os testes preliminares do emprego das metaloporfirinas de estanho e manganês imobilizadas em sílica gel (SGA) e sílica mesoporosa funcionalizada (sólido $\text{SiO}_2\text{@HMS}$), embora a princípio se mostraram insatisfatórios do ponto de vista de rendimentos de conversão, foram importantes para apontar a influência da escolha do íon metálico, do ligante porfirínico e do suporte para a imobilização de catalisadores para reações de esterificação. Tais resultados e sua análise com certeza direcionarão a idealização dos estudos futuros desses sistemas catalíticos em nosso grupo de pesquisa.

5. Referências bibliográficas

- [1] M. Lancaster, Principles and Concepts of Green Chemistry, in: Princ. Concepts Green Chem., RSC, 2002, p. 1–20.
- [2] M.M. Kirchhoff, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 686.
- [3] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001) 3.
- [4] M.L. Robert E. Kenson, J. Phys. Chem. 74 (1970) 1493.
- [5] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251.
- [6] B. Meunier, Chem. Rev. 92 (1992) 1411.
- [7] D. Mansuy, Ann. Pharm. Fr. 69 (2011) 62.
- [8] P.S. Traylor, D. Dolphin, T.G. Traylor, J. Chem Soc. Chem. Commun. (1984) 20.
- [9] J.T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T.E. Nemo, B. J. Evans, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2884.
- [10] D. Mansuy, C. R. Chim. 10 (2007) 392.
- [11] M. Gouterman, J. Chem. Phys. 30 (1959) 1139.
- [12] D.D. Wijesekera, P. Tilak, Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry, Marcel Dekker Inc (Ed.), New York, 1994, p. 193–239.
- [13] M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. 6 (1961) 138.
- [14] W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, Dye Pigment. 77 (2008) 153.
- [15] J.A. Milroy, J. Physiol. 38 (1909) 384.
- [16] V.S. Shetti, Y. Pareek, M. Ravikanth, Coord. Chem. Rev. 256 (2012) 2816.
- [17] A.R. Neurath, N. Strick, K. Lin, A.K. Debnath, S. Jiang, Antivir. Chem. Chemother. 5 (1994) 322.
- [18] N.G. Abraham, A. Kappas, Pharmacol. Rev. 60 (2008) 79.
- [19] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, R. Shaibani, Tetrahedron. 60 (2004) 6105.
- [20] F. Zadehahmadi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-baltork, R. Kardanpour, Appl. Organomet. Chem. 14 (2015) 209.

- [21] S. Wang, I. Tabata, K. Hisada, T. Hori, J. Porphyr. Phthalocyanines. 07 (2003) 199.
- [22] Y. Chen, B. Zhang, J. Chen, D. Huang, Spectrochim. Acta Part A. 57 (2001) 2451.
- [23] D.R. Reddy, B.G. Maiya, J. Porphyr. Phthalocyanines. 6 (2002) 3.
- [24] R. Grigg, W.D.J.A. Norbert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 18 (1992) 1298.
- [25] R. Rothmund, A.R Menotti, J. Am. Chem. Soc. 197 (1941) 1808.
- [26] S.J. Webb, J.K.M. Sanders, Inorg. Chem. 39 (2000) 5920.
- [27] M.J. Crossley, P. Thordarson, R.A. Wu, Perkin Trans 1 (2001) 2294.
- [28] D.P. Arnold, J. Blok, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 299.
- [29] E.K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard, J.K.M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H. J. Kim, C. C. Mak, S. J. Webb, The axial coordination chemistry of metalloporphyrins, in: Porphyrins Related Macrocycles, 2010, p. 1–79.
- [30] P.P. Kumar, B.G. Maiya, New J. Chem. 27 (2003) 619.
- [31] G.J.E. Davidson, L.A. Lane, P.R. Raithby, J.E. Warren, C. V. Robinson, J.K.M. Sanders, Inorg. Chem. 47 (2008) 8721.
- [32] X. Sheng, Y. Wang, Y. Qin, X. Wang, F. Wang, RSC Adv. 4 (2014) 54043.
- [33] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 243 (2006) 44.
- [34] F. Wypych, G.A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, J. Colloid Interface Sci. 264 (2003) 203.
- [35] S. Nakagaki, G. S. Machado, M. Halma, F. Wypych, J. Catal. 242 (2006) 110.
- [36] S. Nakagaki, F. Wypych, J. Colloid Interface Sci. 315 (2007) 142.
- [37] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S.M. Drechsel, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1672.
- [38] G. S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99.

- [39] K.A.D.F. Castro, A. Bail, P.B. Groszewicz, G.S. Machado, W.H. Schreiner, F. Wypych, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A: Gen.* 386 (2010) 51.
- [40] G.M. Ucoski, F.S. Nunes, G. Defreitas-Silva, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A: Gen.* 459 (2013) 121.
- [41] V. Shünemann, A. X. Trautwein, I.M.C.M. Rietjens, M.G. Boersma, C. Veeger, D. Mandon, R. Weiss, K. Bahl, C. Colapietro, M. Piech, R. N. Austin, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4901.
- [42] H.Y. Lin, Y.W. Chen, *J. Porous Mater.* 12 (2005) 95.
- [43] A.K. Rahiman, S. Sreedaran, K.S. Bharathi, V. Narayanan, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 711.
- [44] L. Sun, S. Carbide, P. Sic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5861.
- [45] F. Ciesielczyk, M. Przybysz, J. Zdarta, A. Piasecki, D. Paukszta, T. Jesionowski *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 501.
- [46] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [47] A. M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Chem. Ed.* 71 (1994) 599.
- [48] U. Ciesla, F. Schu, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131.
- [49] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [50] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [51] S. Nakagaki, G.K.B. Ferreira, A.L. Marçal, K.J. Ciuffi, *Curr. Org. Synth.* 11 (2014) 67.
- [52] D.H. Everett, L. K. Koopal, International Union of Pure and Applied Chemistry Division of Physical Chemistry. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II, Washinton DC, 2001.
- [53] B. Chauvin, F. Fajula, F. Figueras, C. Gueguen, J. Bousquet, *J. Catal.* 105 (1988) 94.
- [54] A. Taguchi, F. Schu, *Microporous Mesoporous Mater.* 77 (2005) 1.
- [55] C. Liu, S. Li, W. Pang, C. Che, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1 (1997) 65.

- [56] L.F. Giraldo, B.L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra, M. Mesa, *Macromol. Symp.* 258 (2007) 129.
- [57] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [58] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [59] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821.
- [60] N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 41 (1994) 967.
- [61] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2746.
- [62] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3615.
- [63] C. Liu, W. Yu, S. Li, C. Che, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 7364.
- [64] S. Bailey, F. King, *Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation*, in: *Fine Chemistry through Heterogeneous Catalysis*, 2007, p. 351–471.
- [65] C. F. Graaw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis (Stuttg.)* 10 (1994) 1007.
- [66] B. Uysal, B.S. Buyuktas, *Chem. Pap.* 64 (2010) 123.
- [67] H. Heerwein, R. Schmidt, *Ann. Der Chemie.* 444 (1925) 221.
- [68] W. Ponndorf, *Zeitschrift Für Angew. Chemie.* 39 (1926) 138.
- [69] A. Koreniuk, K. Maresz, J. Mrowiec-Białoń, *Catal. Commun.* 64 (2015) 48.
- [70] M. Sasidharan, Y. Kiyozumi, N.K. Mal, M. Paul, P. R. Rajamohanan, A. Bhaumik, *Microporous Mesoporous Mater.* 126 (2009) 234.
- [71] P.P. Samuel, S. Shylesh, A.P. Singh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 11.
- [72] A. Corma, M. Renz, M. Boronat, P. Concepción, *Catal. Today.* 121 (2007) 39.
- [73] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 21168.
- [74] A. Corma, M.E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.* 215 (2003) 294.
- [75] K. Konishi, K. Makita, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 10 (1988) 643.
- [76] T. Joseph, S. Sahoo, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 234 (2005) 107.

- [77] Z. Zeng, L. Cui, W. Xue, J. Chen, Y. Che, Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts, in: *Chemical Kinetics*, (2011) p. 256–282.
- [78] M. José, A.L. Cardoso, *J. Catal.* 2013 (2013) 1.
- [79] A.B. Ferreira, A.L. Cardoso, *Int. Sch. Research Netw.* 2012 (2012) 1.
- [80] A.C.C. Bacilla, M.R. Freitas, A. Bail, V.C. Santos, N. Nagata, A. Silva, L. Marçal, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2016) in press.
- [81] V. C. Santos, K. Wilson, A. F. Lee, S. Nakagaki, *Appl. Catal. B: Environ.* 162 (2015) 75.
- [82] Y. Feng, B. He, Y. Cao, J. Li, M. Liu, F. Yan, X. Liang, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1518.
- [83] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 696.
- [84] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel*. 87 (2008) 216.
- [85] M. J. Silva. A. A. Julio, K. T. Santos, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1261.
- [86] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* 836 (1987) 827.
- [87] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- [88] A.H. Corwin, A.B. Chivvis, R.W. Poor, D.G. Whitteny, E.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6577.
- [89] H.G. Tsai, M.C. Simpson, *Chem. Phys. Lett.* 353 (2002) 111.
- [90] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds parts A and B*, 5th ed., 1970.
- [91] M.J. Crossley, P. Thordarson, R.A. Wu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1. (2001) 2294.
- [92] J. Adler, D. A. Longo, R. F Kampas, F Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [93] K. Kaizu, N. Misu, K. Tsuji, Y. Kaneko, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 103.
- [94] L.J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1969) 2725.
- [95] W. Jiang, C. Wu, R. Zhang, *Mater. Lett.* 77 (2012) 100.

- [96] M.A. Malik, M. Younus, M.A. Hashim, Arab. J. Chem. 5 (2012) 397.
- [97] F.L. Benedito, S. Nakagaki, A.A. Saczk, P.G. Peralta-Zamora, C.M.M. Costa, Appl. Catal. A: Gen. 250 (2003) 1.
- [98] F. Yang, S. Gao, C. Xiong, H. Wang, J. Chen, Y. Kong, Chinese J. Catal. 36 (2015) 1035.
- [99] S. Reddy, A. Sayari, Catal. Letters. 38 (1996) 219.
- [100] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater. 8 (1996) 2068.
- [101] M. Kruk, M. Jaroniec, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 292.
- [102] Y. Ishii, Y. Nishiwaki, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki, J. Phys. Chem.C 117 (2013) 18120.
- [103] A.M. El-toni, A. Khan, M. A. Ibrahim, J. P. Labis, G. Badr, M. Al-hoshan, S. Yin, T. Sato, J. Colloid Interface Sci. 378 (2012) 83.
- [104] J. Hu, H. Qian, J. Li, Y. Hu, Z. Li, S. Yu, Part. Syst. Charact. 30 (2013) 306.
- [105] J. Nakazawa, B.J. Smith, T.D.P. Stack, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2750.
- [106] G. Navarra, I. Iliopoulos, V. Militello, S.G. Rotolo, M. Leone, J. Non. Cryst. Solids. 351 (2005) 1796.
- [107] B.J.G. Aragão, Y. Messaddeq, J. Braz. Chem. Soc. 19 (2008) 1582.
- [108] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6a edição, LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.
- [109] P. Battioni, J.F. Bartoli, D. Mansuy, Y.S. Byun, T.G. Traylor, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 5 (1992) 5.
- [110] G.K.B. Ferreira, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, R.R. Ribeiro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 378 (2013) 263.
- [111] H. Tanaka, T. Yamada, S. Sugiyama, H. Shiratori, R. Hino, J. Colloid Interface Sci. 286 (2005) 812.
- [112] K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, J. Braz. Chem. Soc. 21 (2010) 1329.
- [113] G.M. Ucoski, K.A.D.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, Appl. Catal. A: Gen. 404 (2011) 120.
- [114] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, J. Chem. Research (S) (1999) 370.
- [115] S. Tangestaninejad, M.H. Habibi, V. Mirkhani, Synth. Commun. 32 (2002) 1337.

- [116] R. Cohen, C.R. Graves, S.T. Nguyen, J.M.L. Martin, M.A. Ratner, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 14796.
- [117] R.S. Assary, L.A. Curtiss, J.A. Dumesic, ACS Catal. 3 (2013) 2694.
- [118] M.E. Borges, L. Díaz, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 2839.
- [119] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, Bioresour. Technol. 102 (2011) 2151.
- [120] L. Li, T.I. Korányi, B.F. Sels, P.P. Pescarmona, Green Chem. 14 (2012) 161.
- [121] C.S. Cordeiro, F.R. da Silva, F. Wypych, L.P. Ramos, Quim. Nova 34 (2011) 477.
- [122] S. Yan, S.O. Salley, K.Y. S. Ng, Appl. Catal. A: Chem 353 (2009) 203.
- [123] S. Tangestaninejad, M.H. Habibi, V. Mirkhani, Synth. Commun. 32 (2002) 1337.
- [124] S.A. Taghavi, M.Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, A.R. Khosropour, V. Ahmadi, Polyhedron 30 (2011) 2244.